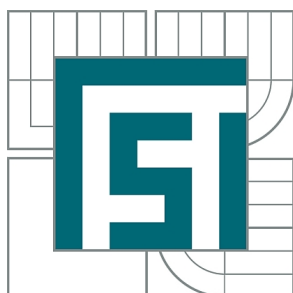


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE CÍNEM DOPOVANÉHO OXIDU INDITÉHO A VÝZKUM JEHO OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ

DEPOSITION OF INDIUM TIN OXIDE AND STUDY OF ITS OPTICAL PROPERTIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

GABRIELA OLIVÍKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR DVOŘÁK

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Gabriela Olivíková

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Depozice cínem dopovaného oxidu inditého a výzkum jeho optických vlastností

v anglickém jazyce:

Deposition of Indium Tin Oxide and study of its optical properties

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cínem dopovaný oxid inditý (Indium Tin Oxide, ITO) je jeden z nejčastěji používaných průhledných vodivých oxidů. Uplatnění nalézá zejména při výrobě displejů, svítivých diod nebo ve fotovoltice. Jednou z možností přípravy tenkých vrstev ITO je iontové naprašování (Ion Beam Sputtering, IBS) případně iontové naprašování s asistujícím iontovým svazkem (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD). Pro vznik kvalitních vrstev je klíčové zajistit optimální parametry depozice a optimalizovat je na základě měření optických a elektrických vlastností vyrobených vzorků.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Rešerše literatury – přehled možných aplikací, vlastností vrstev ITO a možnosti jejich ovlivňování.
- 2) Příprava tenkých vrstev ITO metodou IBS/IBAD na různých typech substrátů (např. křemík, sklo, safír). Optimalizace parametrů depozice za účelem vyšší kvality vzniklých vrstev a modifikace jejich optických vlastností.
- 3) Charakterizace připravených vzorků (např. profilometrie) a měření jejich optických a elektrických vlastností (např. elipsometrie apod.)

Seznam odborné literatury:

[1] Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry. Wiley Blackwell (John Wiley & Sons), 2007, ISBN 9780470060193, doi:10.1002/9780470060193.

[2] Mizuhashi, M. Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films. Thin Solid Films, Volume 70, Issue 1, 1980, pp. 91-100, ISSN 0040-6090, dx.doi.org/10.1016/0040-6090(80)90415-0.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Petr Dvořák

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 21.11.2014

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou a depozicí tenkých vrstev cínem dopovaného oxidu inditého (ITO) metodou iontového naprašování (IBS) s možností asistované depozice pomocí sekundárního iontového svazku (IBAD). V teoretické části je zpracována rešeršní studie zabývající se optickými a elektrickými vlastnostmi ITO, metodami používanými k jeho přípravě a aplikacemi. V experimentální části jsou zkoumány optické a transportní vlastnosti vrstev pomocí spektroskopických metod. Je ukázáno, že použití asistujícího svazku kyslíkových iontů o energii 80 eV vede ke zvýšení propustnosti deponovaných vrstev ve viditelné oblasti spektra a že IBAD je vhodnou metodou k modifikaci optických vlastností ITO.

KLÍČOVÁ SLOVA

cínem dopovaný oxid inditý, iontové naprašování, iontové naprašování s asistujícím iontovým svazkem, spektroskopická elipsometrie

ABSTRACT

This work is focused on preparation and deposition of thin layers of indium tin oxide (ITO) by ion beam sputtering (IBS) and ion beam assisted deposition (IBAD). In the theoretical part, the electrical and optical properties, preparation methods, and applications are reviewed. In the experimental part, the optical and transport properties of deposited films are investigated by spectroscopic methods. It is shown that simultaneous bombardment of the surface with oxygen ions with energy 80 eV results in increase of transmittance in the visible range of spectrum. IBAD thus confirmed as a suitable method for modification of optical properties.

KEYWORDS

indium tin oxide, ion beam sputtering, ion beam assisted deposition spectroscopic ellipsometry

OLIVÍKOVÁ, Gabriela *Depozice cínem dopovaného oxidu inditého a výzkum jeho optických vlastností*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2015. 47 s. Vedoucí práce Ing. Petr Dvořák

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Depozice cínem dopovaného oxidu inditého a výzkum jeho optických vlastností“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Ing. Petru Dvořákovi za příkladné vedení při tvorbě této práce a Ing. Filipu Ligmajerovi za odborné konzultace elipsometrických měření i nápomocné korektury. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Pavlu Procházce za pomoc při transportních měřeních, Ing. Pavle Roupové PhD. za spolupráci při měření rentgenové reflexe, Ing. Zuzaně Liškové za asistenci při plazmové úpravě vzorků, Ing. Martinovi Konečnému za spolupráci při měření AFM a Bc. Marku Vaňatkovi za pomoc při asistované depozici. Poděkování patří také Ing. Miroslavu Kolíbalovi, PhD., který provedl chemickou analýzu vzorků. Rovněž bych chtěla poděkovat kolegům, kteří mi byli nápomocní při práci v laboratoři, za jejich ochotu a pozitivní náladu. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině, partnerovi a přátelům za podporu během celého studia.

Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020.

Gabriela Olivíková

OBSAH

1	Úvod	1
2	Cíнем dopovaný oxid inditý	2
2.1	Elektrické vlastnosti	2
2.1.1	Elektronová struktura In_2O_3 a ITO	2
2.1.2	Pohyblivost	3
2.2	Optické vlastnosti	4
2.2.1	Propustnost, odrazivost a absorpce	4
2.3	Faktory ovlivňující elektrické a optické vlastnosti	7
2.3.1	Vliv koncentrace příměsi	7
2.3.2	Vliv kyslíku	7
2.3.3	Vliv teploty substrátu	8
2.4	Metody přípravy	11
2.4.1	Naprašování	11
2.4.2	Vakuové napařování	13
2.4.3	Ionty asistovaná depozice	13
2.4.4	Pulzní laserová depozice	14
2.4.5	Chemická depozice z plynné fáze	14
2.4.6	Další metody	14
2.5	Aplikace	15
3	Experimentální metody	17
3.1	Příprava vzorků	17
3.1.1	Depozice	17
3.1.2	Plazmová úprava po depozici	17
3.2	Měření tloušťky vrstvy	19
3.2.1	Rentgenová reflexe	19
3.2.2	Mechanická profilometrie	20
3.3	Transportní měření	21
3.4	Charakterizace optických vlastností	23
3.4.1	Spektroskopická elipsometrie	23
3.4.2	Transmisní a reflexní měření	26
3.5	Chemické a mechanické vlastnosti	26
3.5.1	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	26
3.5.2	Mikroskopie atomárních sil	26

4	Výsledky	27
4.1	Depoziční rychlost	27
4.2	Transportní vlastnosti	27
4.3	Optické vlastnosti	29
4.3.1	Komplexní index lomu	29
4.3.2	Propustnost a odrazivost	33
4.4	Chemické a mechanické vlastnosti	35
4.4.1	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	35
4.4.2	Drsnost povrchu	36
5	Závěr	38
	Literatura	39
	Seznam zkratek	48

1 ÚVOD

Cínem dopovaný oxid inditý (ITO z anglického *indium tin oxide*) je průhledný a elektricky vodivý materiál, taková kombinace vlastností je poměrně vzácná. Velice dobře vodivými materiály jsou kovy, ty však mohou být průhledné pouze ve velice tenké vrstvě (≈ 10 nm) [1]. Polovodiče se širokým zakázaným pásem jsou průhledné ve viditelné oblasti spektra, ale obvykle nebývají příliš vodivé, dotováním je však možné jejich vodivost zvýšit a dosáhnout tak dobré elektrické vodivosti i optické propustnosti [2]. Takovým dotovaným polovodičem je ITO. Dalším materiálem, který nabízí tuto kombinaci vlastností je grafén, náročnost výroby grafénu zatím ale neumožňuje jeho širší uplatnění v průmyslových aplikacích.

V současné době je ITO nejčastěji používaným materiálem pro výrobu průhledných elektrod pro různé druhy displejů [3] a dotykových obrazovek [4] a pro organické elektroluminiscenční diody [5]. Kombinace elektrické vodivosti a optické propustnosti nachází rovněž uplatnění v leteckém průmyslu při výrobě vyhřívaných čelních skel [6]. Kromě toho má ITO vhodné optické vlastnosti pro výrobu antireflexních vrstev [7] a vrstev odrážejících infračervené záření [8]. Díky svým polovodičovým vlastnostem se ITO uplatňuje také při výrobě solárních článků a plynových senzorů [9].

Jednotlivé aplikace kladou rozdílné požadavky na optické, elektrické a strukturní vlastnosti vrstev ITO. Tyto vlastnosti silně závisí na metodě přípravy a jejím konkrétním provedení. Vhodnou volbou metody depozice a podmínek, při nichž jsou vrstvy deponovány, je tedy možné modifikovat vlastnosti vznikající vrstvy podle požadavků dané aplikace. Specifikace jednotlivých metod a konkrétní parametry depozice, kterými mohou být optické a elektrické vlastnosti modifikovány, jsou popsány v teoretické části této práce. Tomuto popisu předchází vysvětlení elektrických a optických vlastností ITO.

Experimentální část se věnuje přípravě vrstev ITO metodou iontového naprašování (IBS z anglického *ion beam sputtering*) a následné charakterizaci optických a elektrických vlastností připravených vrstev. V této části je rovněž popsána modifikace optických vlastností použitím asistujícího iontové svazku během depozice a plazmovou úpravou vzorků po depozici. Zejména depozice s asistujícím iontovým svazkem (IBAD z anglického *ion beam assisted deposition*) je metoda často používaná pro modifikaci optických vlastností, zvláště v případech, kdy není vhodná depozice za zvýšené teploty substrátu (např. při výrobě organických elektroluminiscenčních diod).

2 CÍNEM DOPOVANÝ OXID INDITÝ

Cíнем dopovaný oxid inditý je průhledný a elektricky vodivý oxid (TCO z anglického *transparent conducting oxide*), proto je zásadní porozumění jeho optickým a elektrickým vlastnostem. Ty jsou navíc ovlivněny metodou přípravy dané vrstvy a podmínkami, při nichž byla depozice provedena (teplotou substrátu, parciálním tlakem kyslíku, atd.). V této kapitole budou popsány optické a elektrické vlastnosti, metody přípravy a aplikace ITO.

2.1 Elektrické vlastnosti

Schopnost materiálu vést elektrický proud popisuje konduktivita (měrná elektrická vodivost) σ . Pro popis elektrických vlastností materiálu se běžně používá také převrácená hodnota konduktivity - rezistivita (měrný elektrický odpor) ρ . Konduktivita závisí na pohyblivosti μ a koncentraci n nosičů náboje podle následujícího vztahu

$$\sigma = n\mu e, \quad (2.1)$$

kde e je elementární náboj. Pro dosažení vysoké elektrické vodivosti materiálu je tedy nezbytné zajistit vysokou koncentraci i pohyblivost nosičů náboje.

Elektrické vlastnosti oxidů kovů jsou zásadním způsobem ovlivněny oxidačním stavem přítomného kovu a povahou a množstvím nečistot přítomných v materiálu záměrně či neúmyslně. Oxidy s perfektní stechiometrií¹ mají vysokou rezistivitu, dotováním je však možné dosáhnout elektrických vlastností, požadovaných od průhledných vodivých oxidů. Pro efektivní dotování je vhodné, aby příměsové atomy měly stejné nebo menší rozměry než ionty oxidu, které příměs nahradí, a aby nevznikaly žádné sloučeniny příměsového a původního oxidu [2]. V případě oxidu inditého je nejběžněji používaným dopantem cín, vhodné jsou však i jiné prvky, např. Ge [10], Cu [11], Te [12], S [13], Zn [14], F [15] a Mo [16].

2.1.1 Elektronová struktura In_2O_3 a ITO

Pro vysvětlení elektrických vlastností ITO je nutné popsat nejprve strukturu a mechanismus vedení elektrického proudu u „nedopovaného“ oxidu inditého. In_2O_3 má kubickou krystalovou strukturu, přičemž elementární buňka se skládá z 40 atomů [17]. Valenční pás oxidu inditého je tvořen kyslíkovými $2p$ hladinami, zatímco vodivostní pás je tvořen $5s$ hladinami india. Tyto dva pásy jsou od sebe odděleny

¹Sloučeniny s perfektní stechiometrií lze popsat stechiometrickým vzorcem ve tvaru A_xB_y , kde x a y jsou celá čísla. Opakem jsou sloučeniny se stechiometrickým nedostatkem, ten bývá způsoben především poruchami mřížky.

přímým zakázaným pásem o šířce 3,5 eV. Stechiometrický nedostatek u oxidu inditého vzniká vlivem kyslíkových vakancí V_O . Při vysoké koncentraci V_O dojde k vytvoření V_O příměsového pásu, který překryje hranu vodivostního pásu a tím dojde ke vzniku degenerovaného polovodiče. Kyslíkové vakance se chovají jako dvojnásobně ionizovaný donor a k elektrické vodivosti přispívají dvěma elektrony. Kromě poskytnutí vodivostních elektronů dochází při vzniku kyslíkových vakancí k uvolnění iontů O^{2-} , které mohou přispět k iontové vodivosti. V porovnání s elektronovou vodivostí je však iontová vodivost zanedbatelná. [2]

Při dotování se atom cínu (čtyři valenční elektrony), který nahradí atom india (tři valenční elektrony), chová jako donor, tzn. poskytuje volný elektron, který se může podílet na vedení proudu. Z hlediska elektronové struktury při dotování dochází ke vzniku příměsových energiových hladin. Pokud je koncentrace příměsi dostatečně velká, a tedy atomy příměsi jsou k sobě dostatečně blízko, dojde k vytvoření příměsových energiových pásů a polovodič pak nazýváme degenerovaným. Pokud hovoříme o ITO jako o průhledném elektricky vodivém oxidu, máme tím na mysli ITO s takovou koncentrací nosiče náboje, že můžeme předpokládat degeneraci. Pro vysvětlení elektrických a optických vlastností ITO je nezbytné detailní porozumění elektronové struktuře. Ta byla dlouhou dobu popisována pouze na základě experimentů (např. rentgenová fotoelektronová spektroskopie), detailně teoreticky zkoumána byla až v roce 2001 Odakou a kol. [17]. Na základě jejich *ab initio* výpočtů bylo ukázáno, že nahrazení atomu india atomem cínu vede k vytvoření tří příměsových pásů vykazujících s symetrií, přičemž jeden z těchto pásů překrývá vodivostní pás In_2O_3 . Fermiho energie leží v tomto pásu, což vysvětluje vlastnosti podobné materiálům s volnými elektrony.

Výše popsány mechanismy se výskyt kyslíkových vakancí a dotování podílejí na nárůstu koncentrace nosičů náboje n a tím na zvýšení elektrické vodivosti.

2.1.2 Pohyblivost

Elektrická vodivost je vedle koncentrace nosičů náboje ovlivněna pohyblivostí nosičů náboje μ . Pohyblivost závisí na míře rozptylu volných elektronů. Centrem rozptylu mohou být příměsi (neutrální či ionizované), okraje zrn, povrch, akustické fonony nebo elektrony [18]. Jelikož nebyla pozorována závislost pohyblivosti na teplotě v rozmezí (100 – 500) °C, můžeme předpokládat, že rozptyl na akustických fonech je zanedbatelný [19]. Rozptyl na okrajích zrn bývá ve většině případů rovněž zanedbatelný, protože střední volná dráha elektronů je obvykle menší než velikost zrn [20]. Pokud je tloušťka vrstvy větší než střední volná dráha elektronů, je zanedbatelný i rozptyl na povrchu [21]. Naopak rozptyl na neutrálních a ionizovaných příměsích má v případě degenerovaného polovodiče zásadní vliv na pohybli-

vost [2, 22]. Důsledkem je pokles pohyblivosti s rostoucí koncentrací náboje.

2.2 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti materiálu můžeme popsat pomocí komplexního indexu lomu

$$N = n + ik, \quad (2.2)$$

přičemž n je index lomu a k je index absorpce. Komplexní index lomu souvisí s dielektrickou funkcí materiálu $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ vztahem

$$N = \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.3)$$

K popisu optických vlastností se používají také další veličiny, jako jsou propustnost T , odrazivost R a koeficient absorpce α . Propustnost je definována jako poměr intenzity světla, které projde materiálem ku intenzitě světla, které na materiál dopadá. Odrazivost je definována jako poměr intenzity odraženého záření ku intenzitě dopadajícího záření. Obě tyto veličiny je možné vyjádřit pomocí Fresnelových vztahů a komplexního indexu lomu [23].

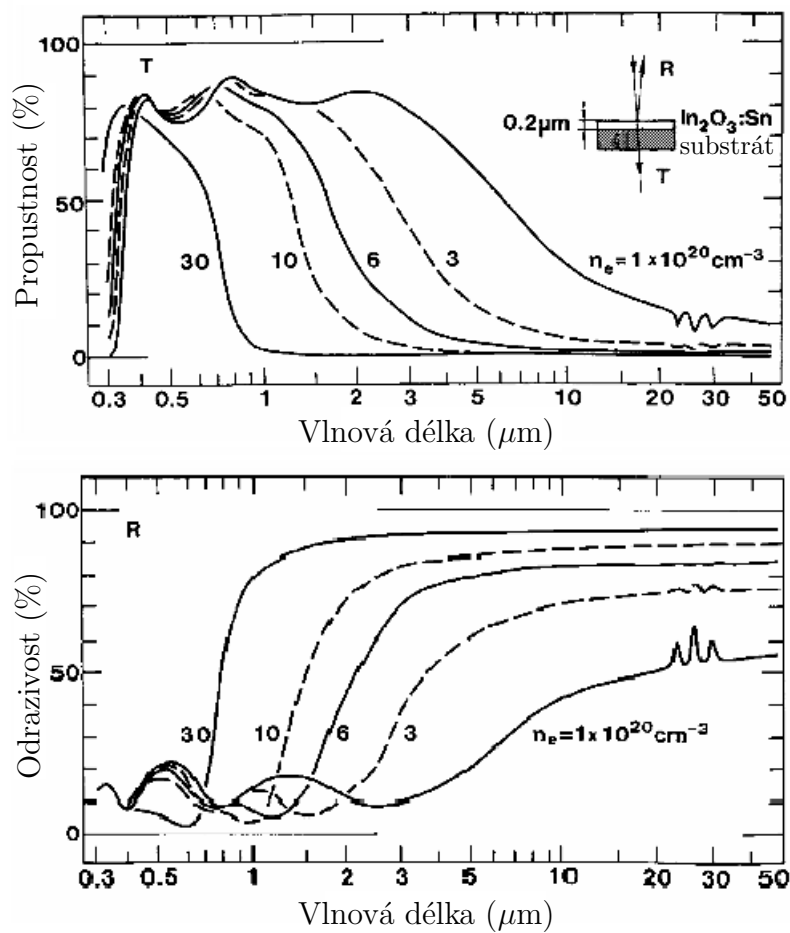
Intenzita prošlého záření klesá exponenciálně se vzdáleností, kterou světlo v materiálu urazí. Mírou tohoto poklesu je koeficient absorpce α , který souvisí s indexem absorpce k a vlnovou délkou λ vztahem

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (2.4)$$

V literatuře se často uvádí také optická propustnost, což je průměrná hodnota propustnosti v intervalu 400 – 700 nm. Další používanou veličinou je optická šířka zakázaného pásu, definovaná jako energie fotonu, pro kterou absorpční koeficient dosáhne hodnoty $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [24].

2.2.1 Propustnost, odrazivost a absorpce

ITO je materiál charakteristický velkou propustností v optické oblasti spektra. Závislost propustnosti a odrazivosti ITO na vlnové délce je ukázána na obrázku 2.1. Z grafů je zřejmé, že v oblasti krátkých vlnových délek je propustnost i odrazivost velmi malá. Tento jev je způsoben absorpcí fotonu a současným přechodem elektronu z valenčního do vodivostního pásu [18]. V případě, že je vodivostní pás neobsazený, tak jako je to typické pro nedegenerovaná polovodiče, musí elektron při takovém přechodu překonat zakázaný pás energií. Materiál je tedy schopen absorbovat jen záření o menší vlnové délce než je určitá mezní hodnota λ_{g0} , která odpovídá pro In_2O_3 energii rovné šířce zakázaného pásu $E_{g0} = 3,75 \text{ eV}$ ($\lambda_{g0} = 331 \text{ nm}$).



Obrázek 2.1: Spektrální závislost propustnosti T a odrazivosti R pro různé hodnoty koncentrace nosičů náboje n_e . Převzato a upraveno z [1].

V případě degenerovaného polovodiče, kterým je ITO, jsou nejnižší stavy ve vodivostním pásu obsazeny a elektron musí překonat energiový rozdíl mezi valenčním pásem a nejbližším volným stavem ve vodivostním pásu, označovaný jako efektivní šířka zakázaného pásu $E_g > E_{g0}$. Tento jev je popsán tzv. Bursteinovým-Mossovým posunem [5]. Za předpokladu, že valenční i vodivostní pás mají parabolický tvar (vlnový vektor $k \sim E^{1/2}$) je efektivní šířka zakázaného pásu popsána vztahem

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{\text{B-M}}, \quad (2.5)$$

kde Bursteinův-Mossovův posuv je

$$\Delta E_g^{\text{B-M}} = \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{2} \left(\frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (2.6)$$

přičemž h je Planckova konstanta, m^* je redukovaná efektivní hmotnost nosičů náboje, složená z efektivní hmotnosti nosičů náboje ve valenčním pásu m_v a vodivostním pásu m_c a n je koncentrace nosičů náboje. Při velkých koncentracích nosičů náboje může rozptýl elektronů na elektronech a příměsích způsobit narovnání a rozšíření zakázaného pásu energií. V případě ITO může být tento efekt při koncentraci $\leq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ zanedbán [5]. ITO tedy absorbuje pouze záření o vlnové délce menší než je mezní hodnota λ_g , která odpovídá energii E_g dané vztahy (2.5) a (2.6). Mezní vlnová délka λ_g se s rostoucí koncentrací nosičů náboje zkracuje, tak jako to pozorujeme v grafu propustnosti na obrázku 2.1.

Na obrázku 2.1 rovněž můžeme vidět, že v oblasti dlouhých vlnových délek také dochází k poklesu propustnosti, zatímco odrazivost v této oblasti roste. Tento jev je možné vysvětlit pomocí Drudeho modelu volných elektronů [23], který předpokládá, že elektrony se chovají jako plazma. Elektrická složka elektromagnetické vlny uvádí toto plazma do pohybu a to kmitá s vlastní, tzv. plazmovou, frekvencí ω_p , která je definovaná vztahem:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}}, \quad (2.7)$$

kde ε_0 je permitivita vakua a ε_∞ je dielektrická funkce pro $\omega \rightarrow \infty$. V okolí plazmové frekvence dochází k výrazné změně optických vlastností. Pro vlnové délky větší než plazmová vlnová délka λ_p je index absorpce velký a index lomu záporný, vlna se nemůže šířit uvnitř materiálu a odrazivost je téměř rovna jedné. Pro vlnové délky menší než plazmová vlnová délka je naopak index absorpce velmi malý a index lomu kladný [18]. Ze vztahu (2.7) vyplývá, že plazmová vlnová délka se s rostoucí koncentrací náboje zmenšuje, tak jako to můžeme vidět na grafu propustnosti a odrazivosti na obrázku 2.1.

Z předešlých odstavců plyne, že oblast vlnových délek, kde je ITO dobře propustné pro záření, je ohraničena mezními hodnotami λ_g a λ_p . Obě tyto hodnoty jsou

závislé na koncentraci nosičů náboje, a proto změnou koncentrace nosičů náboje je možné modifikovat optické vlastnosti podle potřeby dané aplikace.

2.3 Faktory ovlivňující elektrické a optické vlastnosti

Elektrické a optické vlastnosti ITO se mění v závislosti na způsobu přípravy. Koncentrace příměsi, parciální tlak kyslíku a teplota substrátu jsou parametry společné pro různé metody depozice, které mají zásadní vliv na vlastnosti vznikající vrstvy, a proto budou detailněji popsány v následujících odstavcích. Konkrétní metody a jejich vliv na vlastnosti budou popsány následně v odstavci 2.4.

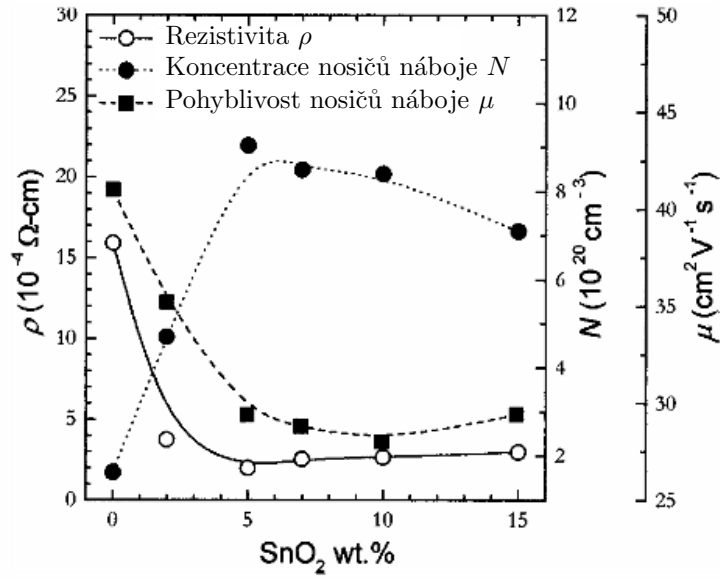
2.3.1 Vliv koncentrace příměsi

Vliv příměsi na koncentraci a pohyblivost nosičů náboje je vysvětlen v odstavcích 2.1.1 a 2.1.2. Jelikož s rostoucí koncentrací příměsi roste koncentrace nosičů náboje, ale klesá pohyblivost, není vliv příměsi na rezistivitu jednoznačný. Pozorovanou závislost rezistivity, koncentrace a pohyblivosti nosičů náboje na koncentraci příměsi ukazuje obrázek 2.2 [5]. Z grafu je vidět, že koncentrace nosičů náboje roste jen do určité koncentrace příměsi a poté opět klesá; při příliš velké koncentraci příměsi totiž atomy cínu tvoří neutrální sloučeniny, které se nechovají jako donory. S rostoucí koncentrací příměsi navíc roste množství rozptylových center, a proto klesá pohyblivost, jak je rovněž vidět na obrázku 2.2. Ideální koncentrace příměsi pozorovaná v [24] při napařování ITO je (4 – 6) %, pro přípravu ITO pulzní laserovou depozicí byla pozorována ideální koncentrace příměsi 5 % [5].

S koncentrací nosičů náboje souvisí také optické vlastnosti (viz odstavec 2.2.1). Absorpční hrana λ_g i plazmová vlnová délka λ_p se s rostoucí koncentrací nosičů náboje posouvají ke kratším vlnovým délkám (viz 2.2.1). Index lomu s rostoucí koncentrací nosičů náboje klesá [5].

2.3.2 Vliv kyslíku

Parciální tlak kyslíku v průběhu depozice ITO zásadně ovlivňuje elektrické vlastnosti vznikajícího filmu. Na obrázku 2.3 je vidět závislost rezistivity, pohyblivosti a koncentrace nosičů náboje na parciálním tlaku kyslíku při depozici ITO metodou magnetronového napařování [25]. Z grafu je patrné, že s rostoucím parciálním tlakem kyslíku zpočátku roste pohyblivost, zatímco koncentrace nosičů náboje je téměř konstantní, takže rezistivita deponovaného materiálu se snižuje. S dalším zvyšováním



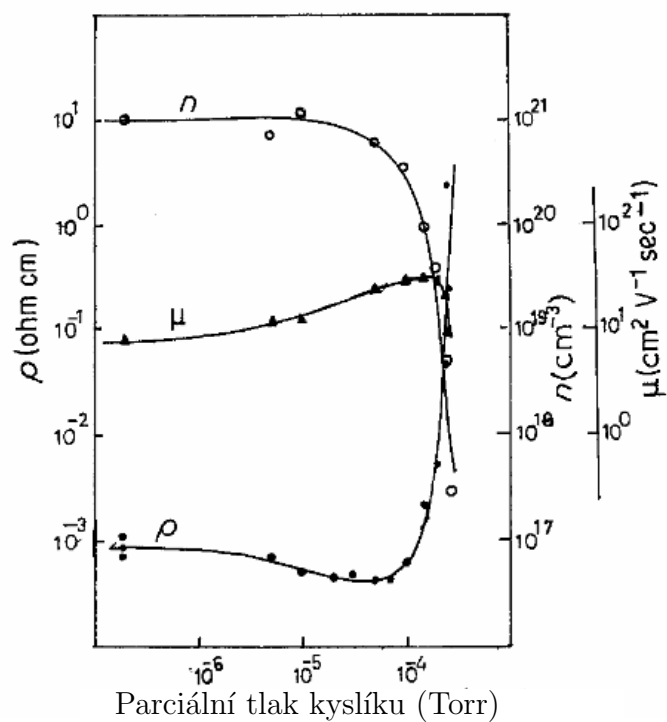
Obrázek 2.2: Graf závislosti rezistivity ρ , pohyblivosti μ a koncentrace N nosičů náboje na koncentraci příměsi. Převzato a upraveno z [5].

tlaku však prudce klesá koncentrace nosičů náboje, což má za následek nárůst rezistivity. Pokles koncentrace nosičů náboje je způsoben zánikem kyslíkových vakancí. Nárůst pohyblivosti souvisí s potlačením rozptylových mechanismů vlivem změny růstového procesu. Pro ITO deponované metodou napařování bylo pozorováno, že při snížení parciálního tlaku kyslíku pod určitou hodnotu má vrstva tendenci k dendritickému růstu, což má za následek nárůst rozptylu na hranicích zrn [26].

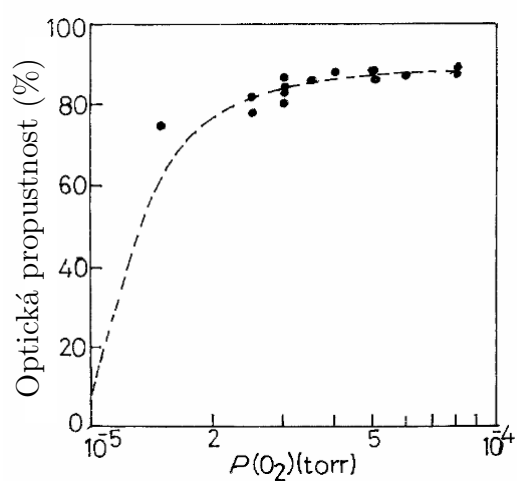
Optické vlastnosti ITO závisí na přítomnosti kyslíku v průběhu depozice podstatně méně než elektrické vlastnosti. Na obrázku 2.4 je ukázána závislost optické propustnosti na parciálním tlaku kyslíku [27]. Propustnost nejprve rychle narůstá, dosahuje 80 % při 3×10^{-5} Torr, a poté už je téměř konstantní. Při překročení určité hodnoty tlaku (v tomto případě 3×10^{-5} Torr) už další sycení není příliš efektivní. Pro různé metody depozice se může tato hodnota měnit. Vliv parciálního tlaku kyslíku je navíc rozdílný pro rozdílné tloušťky deponované vrstvy, což ilustruje graf 2.5 [5]. Propustnost vrstvy ITO o tloušťce 150 nm je parciálním tlakem kyslíku v rozmezí (10 – 50) mTorr ovlivněna jen velice málo. Při tloušťce vrstvy 500 nm je vliv parciálního tlaku kyslíku podstatně větší – pro některé vlnové délky až 10 %.

2.3.3 Vliv teploty substrátu

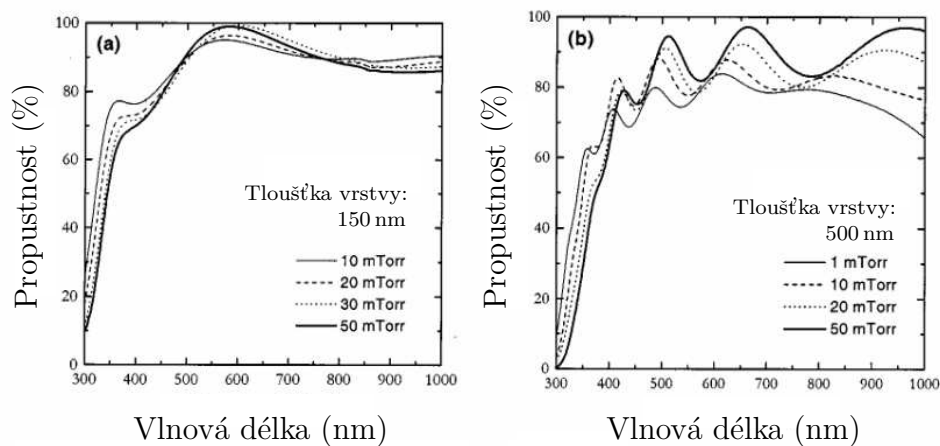
Teplota substrátu má na elektrické i optické vlastnosti velice podobný vliv jako parciální tlak kyslíku. Závislost rezistivity, pohyblivosti a koncentrace nosičů náboje



Obrázek 2.3: Graf závislosti rezistivity ρ , pohyblivosti μ a koncentrace n nosičů náboje na parciálním tlaku kyslíku při depozici ITO metodou magnetronového naprašování. Převzato a upraveno z [25].

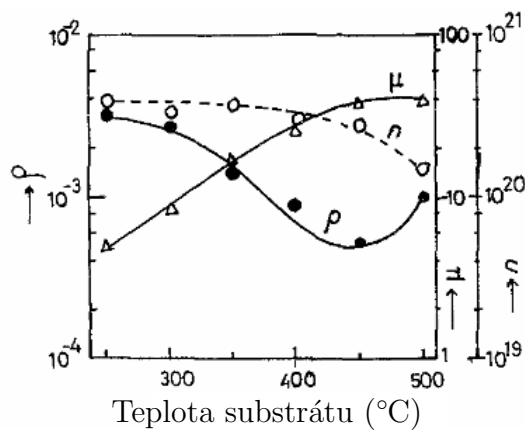


Obrázek 2.4: Graf závislosti optické propustnosti na parciálním tlaku kyslíku. Převzato a upraveno z [27].



Obrázek 2.5: Graf spektrální závislosti propustnosti pro různé parciální tlaky kyslíku. Vlevo propustnost vrstvy o tloušťce 150 nm, vpravo propustnost vrstvy o tloušťce 500 nm. Převzato a upraveno z [5].

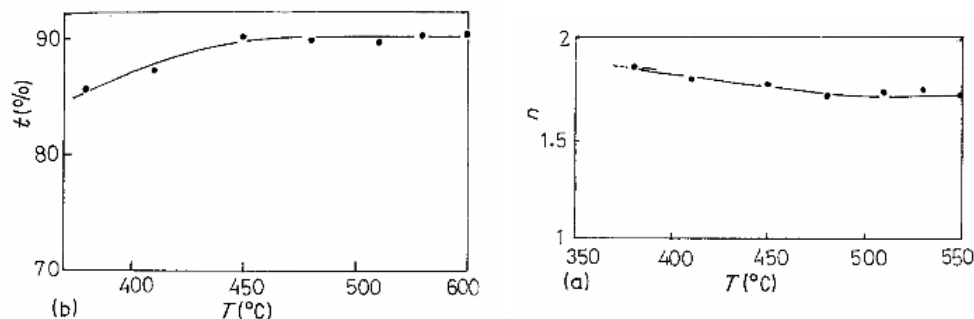
na teplotě substrátu při napařování ITO je vykreslena na obrázku 2.6 [24]. Při vyšší teplotě substrátu vznikají vrstvy s většími krystalovými zrny, což má za následek snížení počtu rozptylových center. S rostoucí teplotou substrátu proto roste pohyblivost nosičů náboje. Pokud je teplota substrátu příliš vysoká, nevznikají v materiálu kyslíkové vakance, což má za následek pokles koncentrace nosičů náboje [28, 29].



Obrázek 2.6: Graf závislosti rezistivity ρ , pohyblivosti μ a koncentrace n nosičů náboje na teplotě substrátu při depozici ITO vakuovým napařováním. Převzato a upraveno z [24].

Vliv teploty substrátu během depozice na index lomu a propustnost je ukázán na obrázku 2.7 [30]. Index lomu s rostoucí teplotou substrátu klesá, propustnost s rostoucí teplotou substrátu roste až do teploty ~ 450 °C, s dalším zvyšováním

teploty už se prakticky nemění. Menší propustnost při nižších teplotách je způsobena tím, že při nižší teplotě má vznikající vrstva větší drsnost povrchu a světlo je tedy na povrchu více rozptýleno.



Obrázek 2.7: Vlevo graf závislosti propustnosti t , vpravo graf závislosti indexu lomu n na teplotě substrátu při depozici. Převzato z [30].

Elektrické i optické vlastnosti je tedy možné modifikovat změnou parametrů depozice. Změnou koncentrace příměsi se mění (ovšem nelineárně) koncentrace nosičů náboje. S rostoucí koncentrací nosičů náboje roste elektrická vodivost a absorpční hrana i plazmová vlnová délka se posouvají k nižším hodnotám. Parciální tlak kyslíku i teplota substrátu v průběhu depozice mají velice podobný efekt na vlastnosti deponované vrstvy. S rostoucím tlakem i s rostoucí teplotou roste pohyblivost nosičů náboje, což má za následek nárůst elektrické vodivosti. Při překročení určité hodnoty však dojde k prudkému poklesu koncentrace nosičů náboje vlivem zániku kyslíkových vakancí, a tím ke snížení elektrické vodivosti. Propustnost s rostoucím parciálním tlakem kyslíku i teplotou substrátu roste.

2.4 Metody přípravy

Existuje mnoho metod, kterými je možné ITO vyrábět, proto se v následujících odstavcích budeme věnovat pouze těm nejčastěji používaným. Popis principu jednotlivých metod používaných pro výrobu TCO a obvyklé parametry depozice jsou popsány v [9, 31].

2.4.1 Naprašování

Naprašování je jednou z nejpoužívanějších metod pro výrobu ITO. Hlavní výhodou této metody je, že depozice může být provedena při podstatně nižších teplotách než je tomu u chemické depozice z plynné fáze či sprejové pyrolýze. Běžně se používají různé varianty této metody – využívá se klasického, magnetronového i iontového

naprašování. U klasického i magnetronového naprašování je možné použití stejnosměrné (*dc* z anglického *direct current*) i vysokofrekvenční (*rf* z anglického *radio frequency*) metody.

Klasická *dc* metoda probíhá za poměrně vysokého tlaku (0,8 – 13) Pa, což často způsobuje velkou drsnost povrchu deponované vrstvy. Pro aplikace, které vyžadují hladký povrch, je proto vhodnější *rf* naprašování, které může probíhat za nižšího tlaku. Ještě lepších výsledků bývá dosahováno magnetronovým či iontovým naprašováním. Při klasickém naprašování dochází ke srážkám elektronů se vzorkem, tím se vzorek zahřívá, klesá depoziční rychlost a roste vliv substrátu na nanášený film. U magnetronového i iontového naprašování je tento jev minimalizovaný [9]. Magnetronovým naprašováním je navíc možné deponovat na poměrně velkou oblast [32]. Výhodou iontového naprašování je, že energie a tok iontů svazku mohou být definovány nezávisle na sobě [33]. Díky oddělení oblasti, kde ionty vznikají, od terče a vzorku není tlak plynu v depoziční komoře závislý na podmínkách pro výboj. Při iontovém naprašování je navíc materiál odprašován směrem k substrátu, spotřeba materiálu je tedy menší a výroba vrstev méně nákladná než v případě magnetronového či klasického naprašování.

K naprašování vrstev ITO je možné použít terče ze směsi oxidu inditého a oxidu cíničitého nebo terče ze slitiny india a cínu. Při použití slitinových terčů hovoříme o reaktivním naprašování, protože k oxidaci dochází během depozice.

Naprašování z oxidových terčů

Naprašováním z terče ze směsi oxidu inditého a oxidu cíničitého bývá dosahováno lepších výsledků než při reaktivním naprašování, protože tato metoda umožňuje lepší kontrolu stechiometrie vznikajícího filmu. Při depozici ale často dochází ke kontaminaci vodou, protože oxid inditý je hydrofobický materiál [2]. Vrstvy deponované z oxidových terčů navíc obvykle vykazují nedostatek kyslíku, proto je vhodné sycení kyslíkem v průběhu depozice nebo žíhání po depozici [9]. Tyto parametry mají zásadní vliv na vlastnosti deponovaných vrstev. Kvalita deponovaného filmu je navíc silně ovlivněna kvalitou použitého terče. Použitím terče s vyšší hustotou roste depoziční rychlost [34] a vznikají filmy s jednodušším složením [35]. Pro dosažení dobrých elektrických vlastností je zásadní čistota terče [34].

Reaktivní naprašování

Při reaktivním naprašování za přítomnosti kyslíku odprašené atomy india a cínu oxidují a poté dopadají na substrát. Pro tuto metodu je zásadní volba vhodného parciálního tlaku kyslíku – pro danou hodnotu potenciálu terče totiž existuje určitá kritická hodnota parciálního tlaku, při překročení této hodnoty dochází k oxidaci

terče a následnému odprašování vzniklých oxidů [36]. Jelikož oxidy india a cínu se odprašují pomaleji než kovy samotné [37, 38], dochází tím ke snížení depoziční rychlosti. Navíc oxid inditý má větší depoziční rychlost než oxid cíničitý [39], což má za následek obohacení filmu indiem. Výsledné složení deponované vrstvy je v takovém případě rozdílné od složení terče. Pro zajištění dobrých elektrických i optických vlastností vrstev deponovaných reaktivním naprašováním je obvykle nutná vyšší teplota substrátu nebo následné žíhání na vzduchu [40–42].

Při reaktivním naprašování je rovněž nutné zajistit, aby atomy dopadající na substrát byly zoxidované – k tomu je třeba volit vhodnou koncentraci kyslíku v pracovním plynu. Při příliš velké energii naprašování už není možné zajistit plnou oxidaci ani při použití čistého kyslíku [43].

2.4.2 Vakuové napařování

Pro výrobu ITO se používá termální vakuové napařování i napařování elektronovým svazkem. Z hlediska zdrojového materiálu je tato metoda velmi variabilní. Mezi nejčastěji používané materiály patří prášek $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ pro elektronové napařování, indium pokryté In_2O_3 pro termální napařování a indium a cín pro reaktivní termální napařování v kyslíkové atmosféře.

Při reaktivním napařování je ale problematické zajistit stálý poměr india a cínu [2]. Při odpařování oxidových materiálů mají vzniklé filmy nedostatek kyslíku, a proto kvalita deponované vrstvy závisí na parciálním tlaku kyslíku [9]. Elektrické vlastnosti závisí také na tloušťce vrstvy. ITO při napařování vykazuje ostrůvkový růst a vrstvy tenčí než určitá mezní hodnota nejsou již vodivé [44, 45].

Dalším důležitým parametrem depozice je teplota substrátu. Přestože princip termálního a elektronového napařování je velmi podobný, požadavky na teplotu substrátu a dosažené výsledky se pro tyto metody výrazně liší. Při napařování elektronovým svazkem je teplota okolo 150 °C dostatečná pro výrobu kvalitních vrstev [26, 46, 47], pro termální a reaktivní napařování je ale potřeba podstatně vyšších teplot – alespoň 300 °C [2].

2.4.3 Ionty asistovaná depozice

Pro výrobu vrstev ITO s malou rezistivitou je obvykle nutná depozice při vyšších teplotách substrátu – přibližně (300 – 500) °C. Pro dosažení dobré kvality filmů je totiž potřeba dodat určitou energii kondenzujícím molekulám. Alternativou k dodání energie zahříváním substrátu může být ostřelování deponované vrstvy ionty [9], tím může být teplota substrátu během depozice snížena pod 90 °C [48]. Tato metoda, označovaná jako ionty asistovaná depozice, bývá používána v kombinaci s různými

metodami naprašování i vakuového napařování [9]. Pro asistovanou depozici ITO je vhodné použití kyslíkových iontů [49–51] nebo směsi kyslíkových a argonových iontů [52]. Kvalita deponovaných vrstev závisí na energii [53, 54] a toku [55] iontů.

2.4.4 Pulzní laserová depozice

Pulzní laserová depozice (PLD z anglického *pulsed laser deposition*) poskytuje několik výhod pro výrobu ITO, složení deponované vrstvy je velmi podobné složení použitého terče, tenké vrstvy deponované touto metodou mají velmi hladký povrch, navíc mají tendenci krystalizovat při nižších teplotách než naprašované či napařované vrstvy, což může být výhodou zejména pro depozici na plastové substráty [56]. Nevýhoda této metody spočívá v tom, že laser je fokusován do malé plochy terče, z níž molekuly vyletují s kosinovým rozdělením, takže nemohou pokrýt velkou plochu rovnoměrně [18].

2.4.5 Chemická depozice z plynné fáze

Chemická depozice z plynné fáze (CVD z anglického *chemical vapor deposition*) je metoda výroby ITO, která se používá méně často než předešlé metody. Přesto je možné touto metodou dosáhnout nízké rezistivity (řádově $10^{-4} \Omega \text{ cm}$) a poměrně velké optické propustnosti ($> 80 \%$). Výhodou této metody je velká depoziční rychlost a technická jednoduchost. Naopak problematické je splnění nároků prekurzor²; ten musí být dostatečně těkavý a tepelně stálý. Kvalita deponovaných filmů závisí na kvalitě prekurzorů, materiálu a teplotě substrátu, složení a toku nosného plynu, tlaku a geometrii systému. V poslední době jsou pro CVD nejčastěji používány prekurzory ve formě aerosolu.

2.4.6 Další metody

Mezi další metody pro výrobu ITO patří sprejová pyrolýza a sol-gel proces. Tyto metody jsou výhodné zejména z ekonomického hlediska, sol-gel proces navíc umožňuje depozici na velké plochy, což je pro některé aplikace zásadní parametr.

²Prekurzory jsou sloučeniny, které se v reakční komoře rozkládají a vytvářejí homogenní vrstvu oxidu na předehřátém substrátu.

2.5 Aplikace

ITO má díky svým výjimečným vlastnostem velmi široké uplatnění v průmyslu i ve výzkumu. Tento materiál byl vyvinut pro vyhřívání skel letadel [6]. Kombinace elektrické vodivosti a optické propustnosti ve viditelné oblasti spektra však našla mnoho dalších aplikací. V současné době se ITO nejvíce využívá pro výrobu průhledných elektrod, které jsou součástí displejů, dotykových obrazovek [4] a dalších optoelektronických zařízení. ITO má rovněž vhodné optické vlastnosti pro použití jako antireflexní vrstva [7] nebo vrstva odrážející tepelné záření (např. pro tepelnou izolaci oken) [8]. Díky vysoké propustnosti v celém viditelném spektru se ITO uplatňuje při výrobě CCD čipů, které mají oproti klasickým křemíkovým CCD čipům lepší citlivost na modré a zelené světlo [57]. Pro své polovodičové vlastnosti je ITO vhodným materiálem pro výrobu solárních článků a plynových senzorů – byly pozorovány vhodné vlastnosti pro detekci methanolu [58], ethanolu [59], NO a NO₂ [60, 61], H₂ [62] a CCl₄ [63]. ITO je v současné době využíváno především na výrobu displejů a solárních článků, proto jsou v následujících odstavcích přiblíženy právě tyto aplikace.

Displejové technologie

Průhledné elektrody jsou důležitou součástí mnoha optoelektronických zařízení, jako jsou displeje z tekutých krystalů (LCD z anglického *liquid crystal display*), displeje využívající technologii organických elektroluminiscenčních diod (tzv. OLED displeje z anglického *organic light-emitting diode*) nebo plazmové obrazovky [3]. Pro výrobu LCD displejů je nutné zajistit propustnost vyšší než 90 % a rezistivitu v rozmezí $(1-3) \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$; toho je možné dosáhnout u vrstev ITO při vhodných depozičních podmínkách [64]. Technologie OLED má oproti LCD několik specifických nároků – zásadní vliv na stabilitu a funkčnost OLED má drsnost povrchu a výstupní práce ITO. K výrobě OLED jsou vhodné filmy s vysokou výstupní prací a velmi jemným povrchem (s drsností menší než 1 nm) [65]. Pro některé aplikace plochých displejů je požadována depozice ITO na ohebné polymerní substráty, které nejsou stabilní při vysokých teplotách. Odtud pramení snaha dosáhnout velmi kvalitních vrstev depozicí při pokojových teplotách [66]. Výroba vrstev s dobrými vlastnostmi pro použití pro OLED a LCD displeje je popsána např. v publikacích [5, 67–69].

Solární články

Využití vodivých průhledných oxidů pro výrobu solárních článků poskytuje několik výhod oproti klasickým křemíkovým solárním článkům. Intenzita světla procházejícího skrz TCO do aktivní části článku není utlumena absorpcí, proto jsou takové

články citlivější na světlo z oblasti krátkých vlnových délek. Zároveň může TCO sloužit jako elektrický kontakt a při vhodné kombinaci materiálů článku (např. ITO a křemík) i jako antireflexní vrstva [9]. Solární články s účinností 13 % byly vyrobeny z vrstev ITO/SiO₂/Si [70], účinnosti 18,9 % [71] a 14,4 % [72] bylo dosaženo použitím struktury ITO/InP. Fotovoltaické vlastnosti byly pozorovány i pro strukturu ITO/CuO₂ [73].

3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

3.1 Příprava vzorků

Příprava vzorků spočívá v depozici vrstev na vhodně připravený substrát, případně mohou být vzorky po depozici vhodným způsobem upraveny. Výběr substrátu záleží na požadavcích jednotlivých metod, a proto bude uveden následně při specifikaci dané metody. V tomto odstavci budou popsány metody depozice ITO a úpravy vzorků po depozici použité v experimentální části této práce.

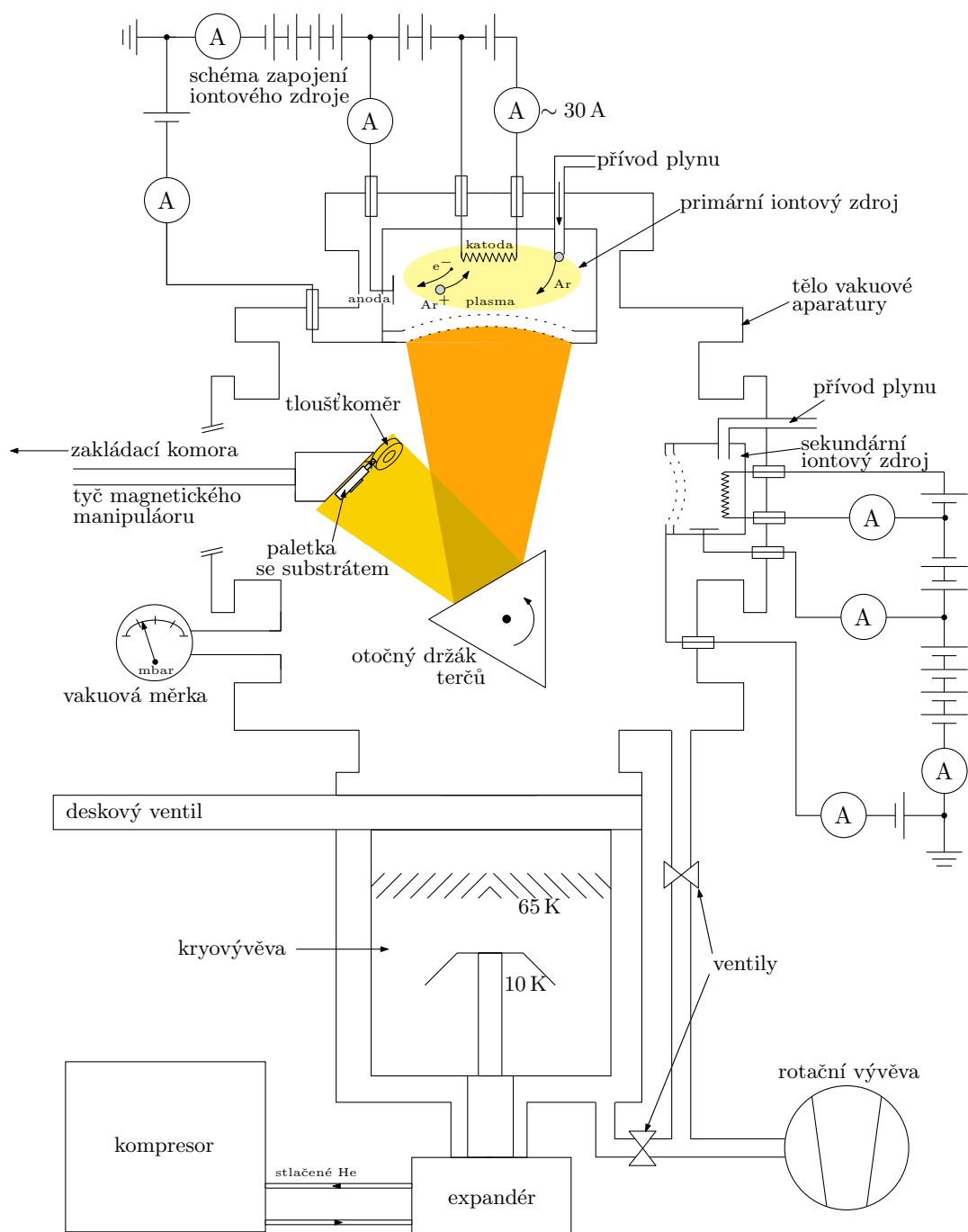
3.1.1 Depozice

Vrstvy ITO byly deponovány metodou iontového naprašování (IBS). Za účelem modifikace optických vlastností byla depozice některých vzorků provedena s využitím asistujícího iontového svazku (IBAD). Pro obě metody byla použita ultravysokovakuová ($p_0 < 10^{-7}$ mbar) komora se dvěma iontovými zdroji Kaufmanova typu. Schéma UHV komory je ukázáno na obrázku 3.1. V horní části vakuové komory se nachází primární iontový zdroj, do výbojové komory iontového zdroje je přiváděn argon a vzniklé argonové ionty jsou směřovány na terč ITO. Terč je ostřelován ionty o energii 600 eV, jejichž proud je udržován na hodnotě 60 mA. Při dopadu iontů na terč, jsou z terče vyráženy molekuly deponovaného materiálu. Odprášené molekuly poté vytváří tenkou vrstvu na substrátu. V případě asistované depozice je vznikající vrstva materiálu ostřelována proudem 30 mA kyslíkových iontů s energií 80 eV, které vznikají v sekundárním iontovém zdroji.

Vzorky byly těmito metodami připravovány v závislosti na čase. Pro depozici ITO totiž zpočátku nebyla známa závislost tloušťky vrstvy na čase depozice, tj. depoziční rychlost. Vzorky metodou IBS byly deponovány v časech 50 s, 100 s, 300 s, 600 s, 1000 s, 1500 s a 3000 s, metoda IBAD byla provedena pouze pro časy 50 s, 100 s a 300 s. Pro delší časy nemohla být asistovaná depozice použita, protože při delší depozici dochází k přílišnému zahřátí sekundárního zdroje, které má za následek přerušení výboje.

3.1.2 Plazmová úprava po depozici

S cílem modifikovat optické vlastnosti byly některé vzorky po depozici vystaveny působení kyslíkové plazmy s tlakem 0,5 mbar po dobu deseti minut. Plazmová úprava vzorků byla provedena s pomocí Ing. Zuzany Liškové v aparatuře Diener NANO Plasma cleaner.



Obrázek 3.1: Schéma ultravysokovakuové aparatury s dvěma iontovými zdroji Kaufmanova typu určené pro depozici tenkých vrstev metodou iontového naprašování (IBS) s možností asistované depozice (IBAD). Převzato z [74]

3.2 Měření tloušťky vrstvy

Jedním z důležitých kroků při charakterizaci vrstev ITO je stanovení jejich přesné tloušťky. K tomu účelu byla v této práci využita rentgenová reflexe a mechanická profilometrie.

3.2.1 Rentgenová reflexe

Rentgenová reflexe je experimentální metoda založená na odrazu a rozptylu záření v blízkosti úhlu totálního odrazu od rozhraní, tedy při velmi malých úhlech dopadu. Experimentální uspořádání této metody je uvedeno na obrázku 3.2. Kolimovaný svazek rentgenového záření (s vlnovým vektorem \mathbf{K}_0) dopadá na vzorek pod úhlem α_i ¹ a je odražen do detektoru. Záření se odráží jak od povrchu, tak od rozhraní mezi měřeným vzorkem a substrátem a tyto odražené vlny spolu interferují. Při měření se zaznamenává závislost intenzity záření dopadajícího do detektoru na úhlu dopadu rentgenového paprsku; z této závislosti je možné určit polohu interferenčních maxim α_{im} , pro která platí vztah

$$2d\sqrt{\sin^2 \alpha_{im} - \sin^2 \alpha_c} = m\lambda, \quad (3.1)$$

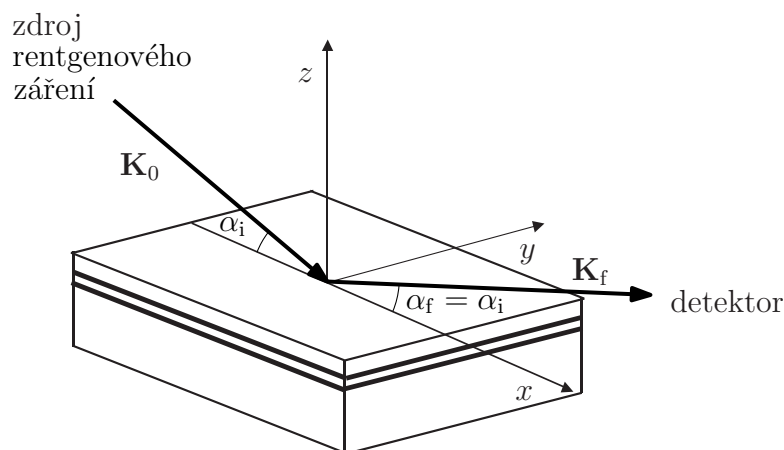
kde m je řád maxima, d je tloušťka vrstvy, α_c je úhel dopadu, pro který dojde k totálnímu odrazu, a λ je vlnová délka použitého rentgenového záření. Tento vztah je možné upravit do tvaru

$$\sin^2 \alpha_{im} = m^2 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 + \sin^2 \alpha_c. \quad (3.2)$$

Závislost $\sin^2 \alpha_{im}$ na m^2 je tedy lineární se směrnicí $\left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2$. Tloušťku vrstvy je možné (při znalosti vlnové délky použitého záření) určit z rovnice regresní přímky této závislosti.

Minimální tloušťka, pro kterou je tuto metodu možné použít, je dána maximálním úhlem, při kterém je intenzita záření dopadajícího do detektoru ještě dostatečná pro měření. Pro stanovení tloušťky je totiž nutné, aby v měřitelném rozsahu úhlů nastaly alespoň dvě maxima. Intenzita záření dopadajícího do detektoru závisí na intenzitě použitého záření a na rozdílu indexů lomu mezi substrátem a měřeným vzorkem, minimální měřitelná tloušťka tedy závisí na konkrétním vzorku. Maximální měřitelná tloušťka teoreticky závisí na úhlovém rozlišení a divergenci svazku daného difraktometru. V praxi je ale měření často omezeno tím, že pro velké tloušťky je vzdálenost sousedních maxim velmi malá a maxima nelze bezpečně rozlišit kvůli šumu.

¹V případě rentgenové reflexe je zvykem, podobně jako u rentgenové difrakce, měřit úhel dopadu od roviny vzorku.



Obrázek 3.2: Schéma experimentálního uspořádání rentgenové reflexe. Rentgenové záření s vlnovým vektorem \mathbf{K}_0 dopadá na vzorek pod úhlem α_i a odráží se pod úhlem $\alpha_f = \alpha_i$ s vlnovým vektorem \mathbf{K}_f .

V této práci byly vzorky měřeny s asistencí Ing. Pavly Roupové, Ph.D. na rentgenovém difraktometru Rigaku SmartLab s výkonem 9 kW. Bylo použito rentgenové záření o vlnové délce 0,154 nm. Vzorky byly připraveny metodou IBS na křemíkový substrát s 290 nm termického oxidu (SiO_2) a metodou IBAD na křemíkový substrát s 17 nm termického oxidu. Touto metodou byly stanoveny tloušťky vrstev deponovaných (50 – 600) s, pro délku deponované vrstvy nebylo možné naměřená data spolehlivě vyhodnotit z důvodů uvedených výše.

3.2.2 Mechanická profilometrie

Mechanická profilometrie byla použita k charakterizaci vrstev, pro které nebylo možné stanovit tloušťku z měření rentgenové reflexe. Měření profilu je při této metodě prováděno pomocí hrotu, který je v přímém kontaktu s měřeným vzorkem. Při měření se zaznamenává závislost vertikální polohy hrotu na poloze v rovině vzorku. Z naměřeného profilu je možné určit další parametry, v tomto případě výškový rozdíl v profilu, který odpovídá tloušťce deponované vrstvy.

Pro vytvoření výškového rozdílu, který by odpovídal tloušťce deponované vrstvy, je třeba před depozicí zakrýt část substrátu. Jako substrát byl použit křemík se 42 nm termického oxidu. Bylo testováno, zda je vhodnější část substrátu zakrýt lithografickým rezistem (polymethylmetakrylát) nebo kaptonovou páskou. Použití kaptonové pásky se ukázalo jako vhodnější, protože umožňuje snadné vytvoření schodu podél celého vzorku. Měření výškového rozdílu mezi částí substrátu, která byla před depozicí zakryta a deponovanou vrstvou bylo provedeno na mechanickém profilometru Bruker DektakXT. K měření byl použit hrot s poloměrem špičky 12,5 μm ,

přítlačná síla sondy působící na hrot udaná v ekvivalentu hmotnosti byla nastavena na 10 mg. Profil byl měřen s rozlišením 0,3 μm /bod. Výsledná tloušťka byla stanovena jako průměrná hodnota výškového rozdílu naměřeného na deseti různých profilech v daném vzorku.

3.3 Transportní měření

Transportní vlastnosti (rezistivita, koncentrace a pohyblivost nosičů náboje) byly měřeny metodou van der Pauwa. Výhodou této metody je, že není třeba znát přesné rozměry vzorku – metoda je odvozena pro libovolný tvar vzorku a umístění kontaktů [75]. Vzorek ale musí mít plochý tvar a konstantní tloušťku, materiál musí být izotropní, homogenní a nesmí obsahovat žádné izolované díry. Měření se provádí pomocí čtyř ohmických kontaktů přivedených na obvod měřeného vzorku. Velikost kontaktů musí být podstatně menší než vzájemná vzdálenost kontaktů. Pokud tloušťka vzorku není zanedbatelná, musí navíc kontakty vést celou tloušťkou vzorku.

Pro popis měření a výpočtu označme kontakty proti směru hodinových ručiček čísly 1, 2, 3, 4, jak je naznačeno na obrázku 3.3. Proud vstupující do kontaktu 1 a vystupující kontaktem 2 označme I_{12} , toto značení platí analogicky i pro proud I_{23} . Dále označme napětí mezi kontakty 4 a 3 jako U_{43} , analogicky pak označme U_{14} (viz obrázek 3.3). Pokud kontakty 1 a 2 prochází proud I_{12} , na kontaktech 4 a 3 bude indukováno napětí U_{43} . Odpor odpovídající poměru $\frac{U_{43}}{I_{12}}$ označme R_A . Obdobně lze naměřit odpor $R_B = \frac{U_{14}}{I_{23}}$. Pro povrchový odpor R_S potom platí vztah

$$\exp\left(-\pi \frac{R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_B}{R_S}\right) = 1. \quad (3.3)$$

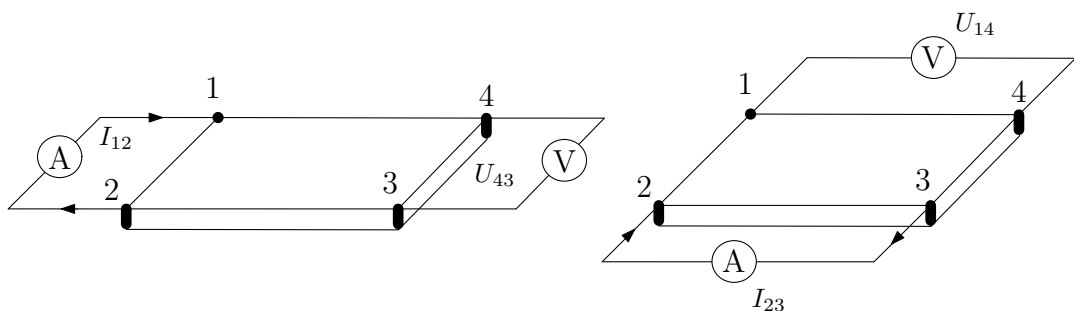
Tuto rovnici není možné v obecném případě řešit analyticky, je však možné ji vyřešit numericky. Algoritmus pro takové řešení je uveden např. v [76]. Za předpokladu, že je známá tloušťka vrstvy d , je možné určit rezistivitu vzorku ze vztahu

$$\rho = R_S d. \quad (3.4)$$

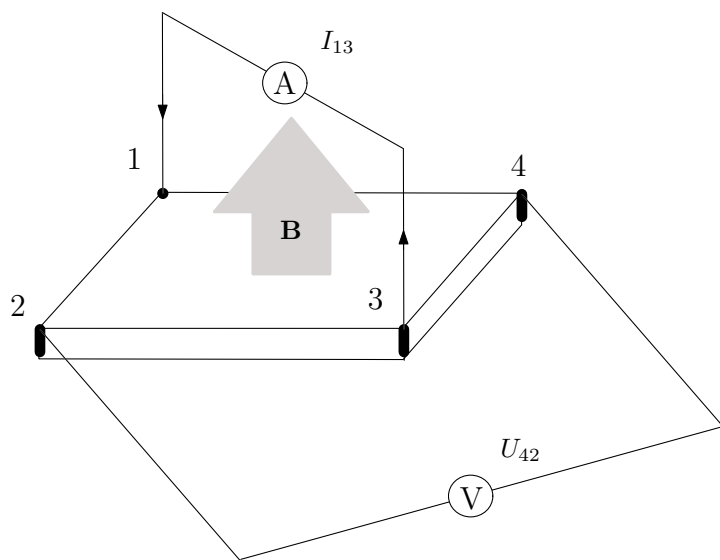
Pro měření koncentrace nosičů náboje se využívá Hallova jevu. Při umístění vzorku, kterým prochází proud I , do magnetického pole, popsaného velikostí magnetické indukce B , se ve vzorku indukuje příčné napětí U_H . Koncentraci nosičů náboje n lze potom určit ze vztahu

$$n = \frac{IB}{eU_H d}, \quad (3.5)$$

kde e je velikost elementárního náboje. Měření bylo provedeno v poli o velikosti magnetické indukce 90 mT.



Obrázek 3.3: Schéma měření transportních vlastností metodou van der Pauwa. Povrchový odpor vrstvy se určuje výpočtem z odporů $R_A = \frac{U_{43}}{I_{12}}$ a $R_B = \frac{U_{14}}{I_{23}}$, kde I_{12} , resp. I_{23} značí proud z kontaktu 1, resp. 2 do kontaktu 2, resp. 3 a U_{14} a U_{43} jsou napětí indukovaná mezi příslušnými kontakty.



Obrázek 3.4: Schéma měření Hallova napětí v magnetickém poli \mathbf{B} . Hallovo napětí U_H je z měření vypočítáno jako rozdíl napětí U_{24} bez přítomnosti magnetického pole a v poli \mathbf{B} .

3.4 Charakterizace optických vlastností

U deponovaných vrstev byly zkoumány spektrální závislosti indexu lomu a absorpce, odrazivosti a propustnosti pomocí spektroskopické elipsometrie, reflexních a transmisních měření.

3.4.1 Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je metoda založená na měření změny polarizace světla při odrazu od rozhraní v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření. Při popisu tohoto jevu je vhodné uvažovat vektor elektrické intenzity \mathbf{E} rozložený na složku rovnoběžnou s rovinou dopadu E_p a složku kolmou k rovině dopadu E_s , jak je ukázáno na obrázku 3.5. Při odrazu od rozhraní se totiž amplituda i fáze těchto dvou složek mění v obecném případě rozdílně. Změna amplitudy a fáze s a p složky elektrické intenzity je dána komplexními koeficienty odrazivosti r_s a r_p [23], které lze vyjádřit v polárních souřadnicích

$$r_s = |r_s| \exp(i\delta_{rs}), \quad r_p = |r_p| \exp(i\delta_{rp}), \quad (3.6)$$

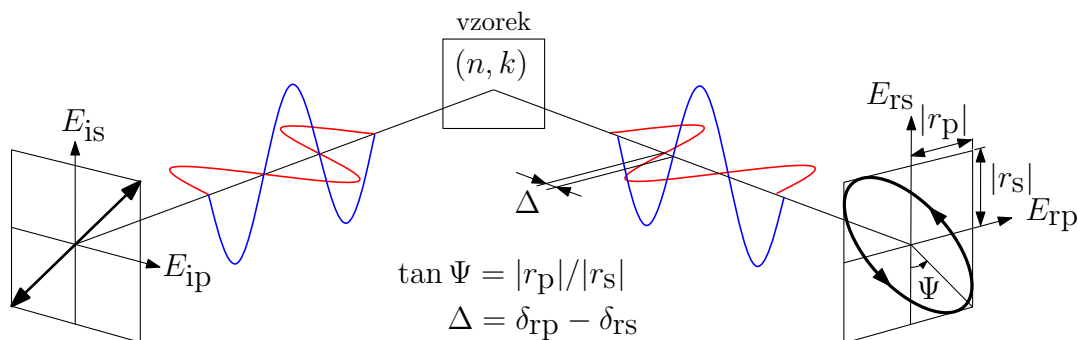
kde $|r_s|$, resp. $|r_p|$ vyjadřuje amplitudu koeficientu odrazivosti s, resp. p složky a δ_{rs} , resp. δ_{rp} vyjadřuje fázi koeficientu odrazivosti s, resp. p složky. Změna polarizace potom může být popsána veličinami Ψ a Δ , definovanými vztahy

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \quad \Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}. \quad (3.7)$$

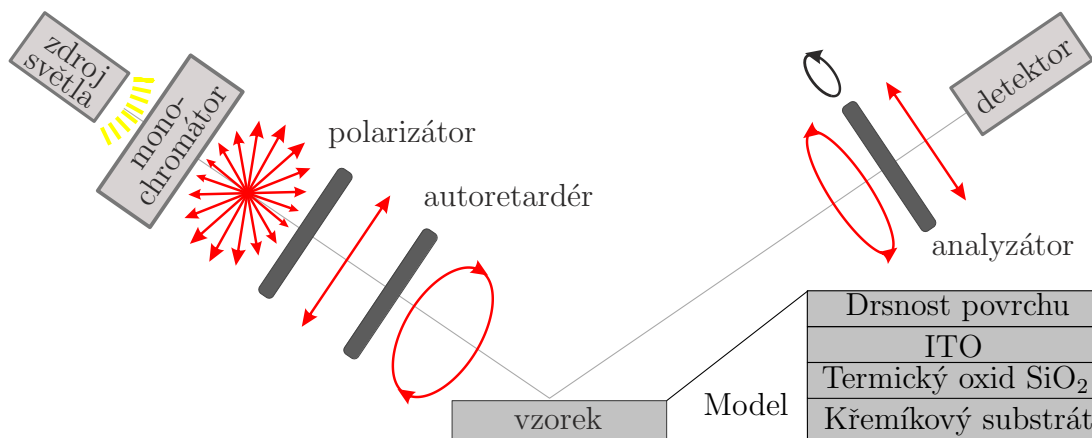
Parametr Ψ , přesněji $\tan \Psi$, popisuje poměr změny amplitudy s a p složky a parametr Δ popisuje změnu fázového rozdílu s a p složky.

Pro měření závislosti Ψ a Δ na vlnové délce a úhlu dopadu byl použit elipsometr J. A. Woollam VASE, který využívá konfigurace s rotujícím analyzátozem v kombinaci s nastavitelným kompenzátozem (tzv. autoretardérem). Schematicky je uspořádání tohoto elipsometru ukázáno na obr. 3.6. Nepolarizované světlo z xenonové výbojky prochází monochromátorem, polarizátorem a autoretardérem, čímž je jednoznačně určena vlnová délka a polarizace záření dopadajícího na vzorek. Od vzorku se záření odráží obecně s eliptickou polarizací a po průchodu analyzátozem dopadá na detektor. Parametry Ψ a Δ jsou poté matematickými metodami stanoveny ze závislosti intenzity záření dopadajícího do detektoru na úhlu natočení analyzátoru a kompenzátoru.

Pro stanovení optických vlastností vzorku na základě naměřené závislosti Ψ a Δ je třeba vytvořit vhodný model, který by dobře popisoval naměřená data. Vytvoření takového modelu spočívá a) ve specifikaci struktury vzorku, rozměrů a optických



Obrázek 3.5: Schématické zobrazení odrazu elektromagnetické vlny od rozhraní. Vektor elektrické intenzity lineárně polarizovaného světla dopadajícího na vzorek je možné rozložit na složku rovnoběžnou s rovinou dopadu E_{ip} a složku kolmou k rovině dopadu E_{is} . Při odrazu se tyto dvě složky mění obecně rozdílně, jejich změnu popisují koeficienty odrazivosti r_p a r_s , které závisí na indexu lomu n a absorpci k materiálu vzorku. Vektor elektrické intenzity odraženého záření je potom součtem složek E_{rp} a E_{rs} . Změna polarizace při odrazu od rozhraní je popsána parametry Ψ a Δ .



Obrázek 3.6: Schéma uspořádání spektroskopického elipsometru J.A. Woollam VASE s rotujícím analyzátozem a kompenzátozem (tzv. autoretardérem). Nepolarizované světlo z xenonové výbojky prochází monochromátorem, polarizátorem a autoretardérem, čímž je jednoznačně určena vlnová délka a polarizace záření dopadajícího na vzorek. Od vzorku se záření odráží obecně s eliptickou polarizací a po průchodu analyzátozem dopadá na detektor. V detailu vzorku je ukázáno schéma modelu použitého při vyhodnocení dat. Převzato a upraveno z [77].

vlastností jednotlivých vrstev ve vzorku a b) minimalizaci střední kvadratické odchylky (MSE z anglického *mean squared error*) naměřených dat od modelovaných. V případě, že není známa dielektrická funkce některé vrstvy (případně více vrstev), je třeba tuto dielektrickou funkci modelovat. Imaginární část dielektrické funkce ε_2 se modeluje pomocí absorpčních „oscilátorových“ funkcí, reálná část dielektrické funkce je potom dopočítána pomocí Kramersových-Kronigových relací [23, 78].

V této práci byly měřeny vrstvy ITO deponované metodami IBS a IBAD na křemíkový substrát s termickým oxidem křemíku. Schéma použitého modelu je ukázáno na obr. 3.6. Substrát byl charakterizován elipsometrickým měřením, jeho optické vlastnosti byly poté zafixovány a použity v nezměněné podobě v modelech pro vrstvy ITO. Neznámými parametry modelu byly dielektrická funkce deponované vrstvy, její tloušťka a tloušťka vrstvy představující drsnost povrchu.

Pro modelování dielektrické funkce byl použit oscilátor Gaussova typu, který dobře vystihuje absorpci v UV oblasti spektra² [79]. Imaginární část dielektrické funkce modelovaná pomocí Gaussova oscilátoru má tvar

$$\varepsilon_2 = A \left\{ \exp \left[- \left(\frac{E - E_n}{\sigma} \right)^2 \right] - \exp \left[- \left(\frac{E + E_n}{\sigma} \right)^2 \right] \right\}, \quad (3.8)$$

kde E je energie fotonu, E_n je střední energie a A je amplituda. $\sigma = \frac{B}{2\sqrt{\ln 2}}$, kde B je parametr rozšíření. A , B a E_n jsou proměnné parametry při minimalizaci MSE. Dalším parametrem při modelování dielektrické funkce je její hodnota ε_∞ . Jelikož jednotlivé parametry spolu korelují, je vhodné minimalizovat počet proměnných. Z toho důvodu byly fitovány pouze parametry A , B , ε_∞ , tloušťka vrstvy ITO a drsnost. Ostatní parametry byly převzaty z modelů, která poskytuje software WVASE32® pro materiál ITO. Fitování parametrů bylo provedeno tzv. globálním fitem. Pro n fitovaných parametrů existuje n -rozměrný prostor řešení. Při globálním fitu je tento prostor omezen rozsahem povolených hodnot jednotlivých parametrů a diskretizován na zvolený počet hodnot. V takovém prostoru řešení je nalezeno minimum. Pokud je vhodně zvolen rozsah a počet hodnot pro všechny parametry, je toto řešení globálním minimem. V okolí globálního minima je poté regresní analýzou nalezeno přesné řešení.

²Obecně je vhodné pro modelování elektrických vlastností ITO použít i Drudeho oscilátor (popsaný např. v [23]), který je vhodný pro modelování optických vlastností v okolí plazmové frekvence. V této práci bylo elipsometrické měření prováděno pouze ve spektrální oblasti (2 – 4) eV, na kterou Drudeho oscilátor v případě ITO nemá vliv, a proto nebyl k vyhodnocení dat využit.

3.4.2 Transmisní a reflexní měření

Transmisní a reflexní měření byla provedena pomocí aparatury Nanonics MultiView 4000, která byla pro tyto účely upravena. Zdrojem světla je v této aparatuře halogenová lampa. Světlo je objektivem fokusováno na vzorek, po průchodu, resp. odrazu je vedeno aperturním optickým vláknem do spektrometru. Pro měření propustnosti, resp. odrazivosti je nejprve naměřen referenční signál ze substrátu, propustnost, resp. odrazivost vrstvy je určena jako poměr intenzity záření dopadajícího do detektoru při měření daného vzorku a referenční intenzity. Propustnost, resp. odrazivost byly měřeny pro vlnové délky (300 – 750) nm, resp. (400 – 700) nm. Měření byla provedena ve spolupráci s Ing. Petrem Dvořákem.

3.5 Chemické a mechanické vlastnosti

Dále byly zjišťovány chemické vlastnosti pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS z anglického *x-ray photoelectron spectroscopy*), cílem těchto měření bylo zjistit, jestli se v připravovaných vrstvách mísí substrát s deponovaným materiálem. Z mechanických vlastností je pro aplikaci vrstev ITO důležitá drsnost. Drsnost vrstev ITO byla měřena pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM z anglického *atomic force microscopy*).

3.5.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je povrchová metoda používaná ke stanovení chemického složení. Vzorek je ozařován měkkým rentgenovým zářením Al K_{α} , čímž dochází k emitování fotoelektronů z povrchu. Energie se kterou vyražené elektrony vyletují z materiálu je specifická pro jednotlivé atomy. Z energiové analýzy fotoelektronů je tedy možné stanovit složení povrchu vrstvy [80]. XPS bylo naměřeno Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D.

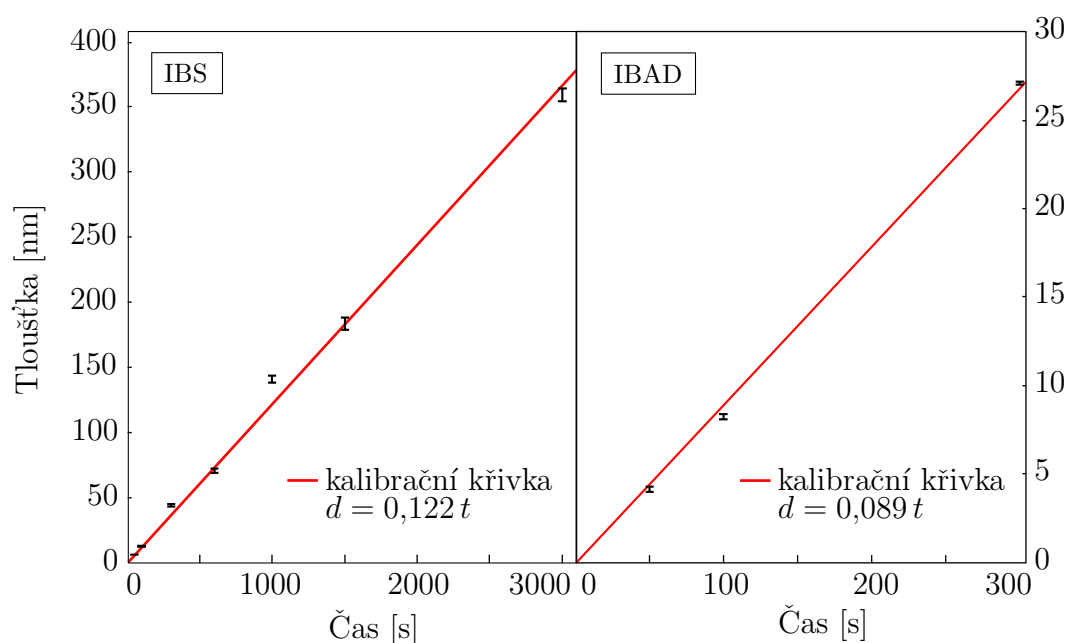
3.5.2 Mikroskopie atomárních sil

Drsnost povrchu byla měřena pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM z anglického *atomic force microscopy*). Měření bylo provedeno ve spolupráci s Ing. Martinem Konečným pomocí AFM Bruker Dimension Icon. Měření bylo provedeno v kontaktním modu hrotem SNL10 s poloměrem 2 μm při rychlosti skenování 2 $\mu\text{m s}^{-1}$.

4 VÝSLEDKY

4.1 Depoziční rychlost

Pro přípravu vrstev požadované tloušťky je nutná znalost depoziční rychlosti, z toho důvodu byla měřena závislost tloušťky nadeponované vrstvy na čase depozice pro naprašování ITO bez použití asistujícího iontového svazku (IBS) a pro naprašování s asistujícím iontovým svazkem (IBAD) o energii 80 eV. Experimentální výsledky jsou zobrazeny v grafech na obrázku 4.1. Z grafů je patrné, že depoziční rychlost je lineární. Z kalibračních křivek jsou určeny hodnoty depozičních rychlostí $(0,122 \pm 0,006)$ nm/s pro metodu IBS a $(0,089 \pm 0,008)$ nm/s pro metodu IBAD.



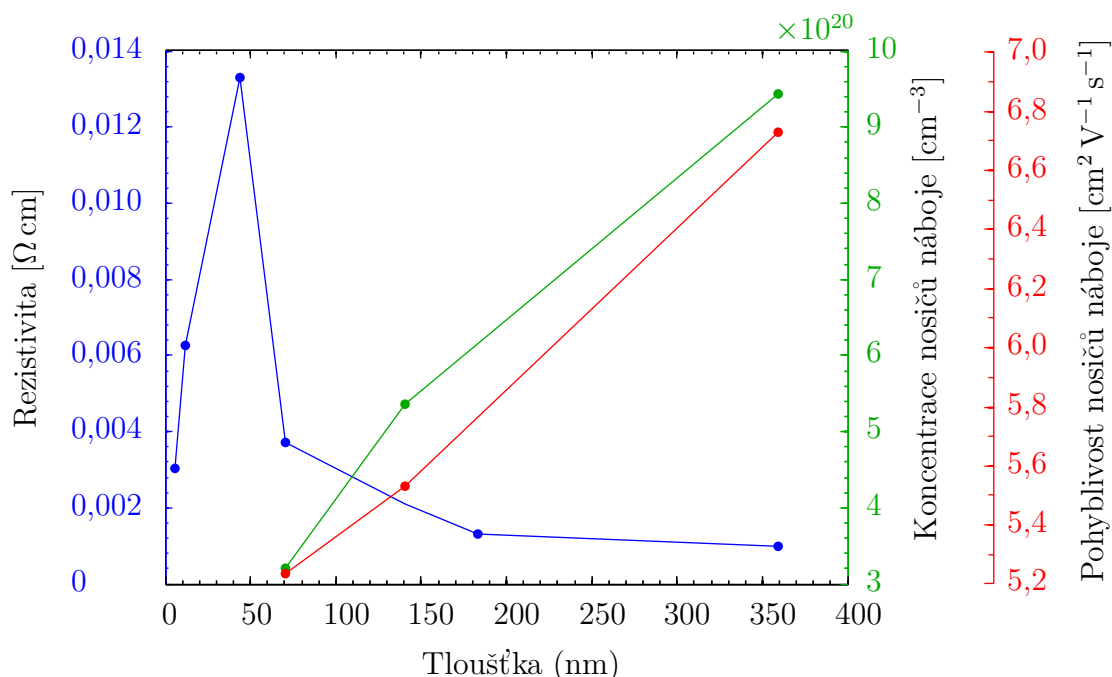
Obrázek 4.1: Grafy závislosti tloušťky d deponované vrstvy ITO na čase depozice t , tzv. kalibrační křivky. Vlevo kalibrační křivka pro metodu iontového naprašování (IBS), vpravo pro metodu iontového naprašování s asistujícím iontovým svazkem (IBAD). V grafu jsou vyznačeny 95 % intervaly spolehlivosti. Z rovnice kalibrační křivky je stanovena depoziční rychlost 0,122 nm/s pro IBS a 0,089 nm/s pro IBAD.

4.2 Transportní vlastnosti

Transportní vlastnosti byly zkoumány u vzorků připravených metodou IBS. Rezistivita ρ byla naměřena pro vzorky deponované 50 s, 100 s, 300 s, 600 s, 1000 s, 1500 s a 3000 s. Koncentraci nosičů náboje n nebylo možné změřit pro vzorky 50 s, 100 s

a 300 s. Příčné napětí měřené na kontaktech 2 a 4 (viz obrázek 3.4) totiž nebylo stabilní, hodnota výchylek napětí byla větší než Hallovo napětí v přiloženém poli, a proto Hallovo napětí nebylo možné stanovit.

Naměřené hodnoty rezistivity, pohyblivosti a koncentrace nosičů náboje vyneseny v závislosti na tloušťce vrstvy do grafu 4.2. Rezistivita měřených vzorků se pohybuje v řádu $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, obvykle bývá u naprašovaných vrstev pozorována rezistivita v řádu $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [81]. Měřené vzorky mají v porovnání s výsledky uváděnými v literatuře [24, 81] menší koncentraci i pohyblivost nosičů náboje. Z grafu je patrné, že pro vrstvy od 71 nm (deponované více než 600 s) s rostoucí tloušťkou klesá rezistivita a roste pohyblivost i koncentrace nosičů náboje. Vzhledem k tomu, že vzorek se během depozice zahřívá, je pozorovaný nárůst pohyblivosti v souladu s výsledky publikovanými v literatuře (viz odstavec 2.3.3). Nárůst koncentrace nosičů náboje by podle literatury neměl být způsoben rostoucí teplotou vzorku. Vrstvy deponované z oxidových terčů však obvykle mají tendenci k nedostatku kyslíku (viz odstavec 2.4.1). Je možné, že se nedostatek kyslíku projeví u delších depozic více, takže tlustší vrstvy mají více kyslíkových vakancí, což má za následek pozorovaný nárůst koncentrace nosičů náboje. Avšak pro přesné objasnění tohoto nárůstu koncentrace nosičů náboje by byla nutná hlubší studie této problematiky.



Obrázek 4.2: Závislost rezistivity, koncentrace a pohyblivosti nosičů náboje na tloušťce vrstvy.

Vrstvy ITO, u nichž byla pozorována nestabilita při měření Hallova napětí, vykazují zvláštní závislost rezistivity, ta prudce roste do hodnot několikanásobně

vyšších než je rezistivita ostatních vrstev. Pokud by tato závislost rezistivity a pozorovaná nestabilita nebyly způsobeny špatným nakontaktováním vzorků, mohlo by vysvětlení spočívat ve velmi malé pohyblivosti, která může být způsobena buď vznikem velké přechodové vrstvy mezi substrátem a deponovaným materiálem nebo tzv. ostrůvkovým růstem. V případě vzniku velké přechodové vrstvy by totiž byl křemík ze substrátu promíchán s deponovaným materiálem, čímž by došlo k nárůstu počtu rozptylových center. Taková přechodová vrstva by měla větší vliv na tenčí vzorky, což by vysvětlovalo větší rezistivitu tenkých vzorků. V případě ostrůvkového růstu nevzniká při depozici rovnoměrná vrstva, ale deponované molekuly migrují po povrchu a shlukují do ostrůvků [82]. To by mohlo mít za následek malou pohyblivost nosičů náboje u tenkých vrstev.

Vznik přechodové vrstvy byl zkoumán metodou XPS (viz odstavec 4.4.1), bylo ukázáno, že přechodová vrstva má méně než 5 nm, takže vznikem přechodové vrstvy nelze vysvětlit vysokou rezistivitu vrstvy o tloušťce 44 nm. Rovnoměrnost vrstvy byla zkoumána pomocí elektronové mikroskopie, všechny vrstvy se jevily homogenně, takže je vhodné předpokládat, že nárůst rezistivity není způsoben ani nehomogenitou vlivem ostrůvkového růstu ani přechodovou vrstvou. Navíc ani jedno z těchto vysvětlení by neobjasňovalo nárůst rezistivity s rostoucí tloušťkou pozorovaný u tenkých vzorků. Nejpravděpodobněji byly tedy vzorky špatně nakontaktované a ke stanovení transportních vlastností by bylo nutné další měření.

Transportní vlastnosti vrstev deponovaných 50 s, 100 s a 300 s metodou IBS se tedy nepodařilo stanovit. Rezistivita, koncentrace a pohyblivost nosičů náboje byly stanoveny pro vrstvy deponované 600 s, 1000 s, 1500 s a 3000 s. Rezistivita těchto vrstev je o řád větší než bylo pozorováno pro vrstvy deponované metodou IBS v [81]. Vyšší rezistivita je způsobena menší pohyblivostí i koncentrací nosičů náboje. V porovnání s komerčně vyráběnými vrstvami ITO odpovídající tloušťky je povrchový odpor 359 nm vrstvy srovnatelný, ostatní vrstvy mají až dvojnásobně větší povrchový odpor [83].

4.3 Optické vlastnosti

4.3.1 Komplexní index lomu

Komplexní index lomu vzorků byl stanoven na základě měření spektroskopické elipsometrie. Naměřené spektrální závislosti indexu lomu a indexu absorpce pro vzorky deponované metodou IBS jsou vyobrazeny v grafech na obrázku 4.3. Z grafů lze usoudit, že index lomu i koeficient absorpce s tloušťkou rostou. Tomuto trendu se vymyká pouze index lomu pro vrstvu deponovanou 600 s a index absorpce vrstvy deponované 1000 s, u vrstvy deponované 600 s bylo minimum odchylky od naměřených

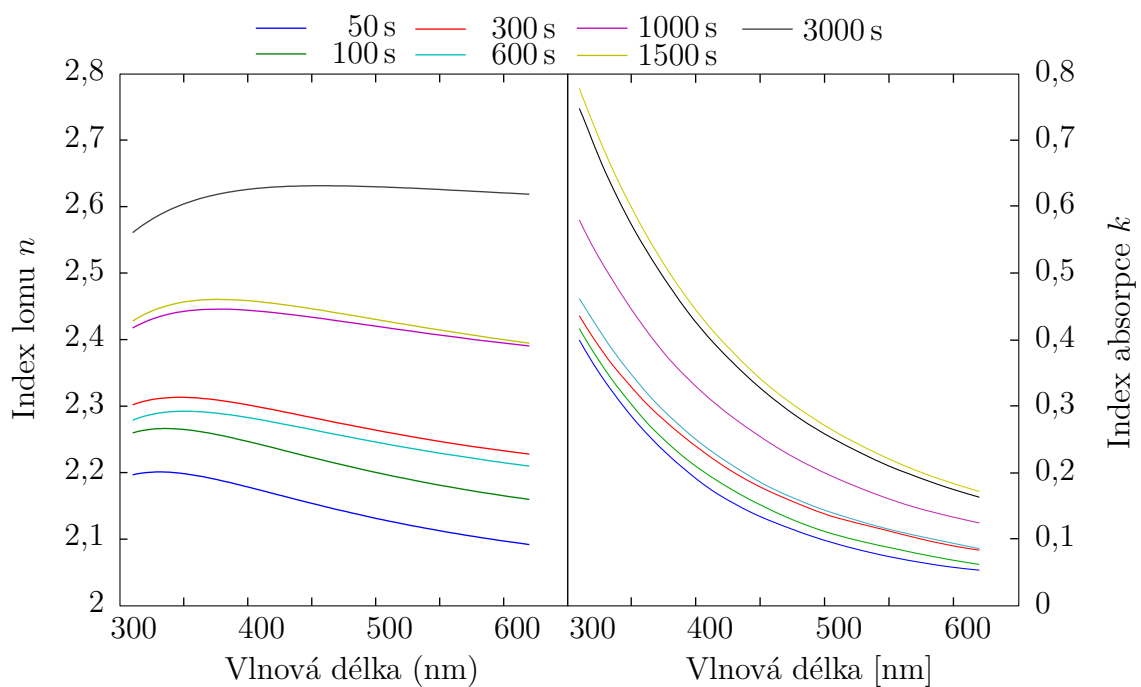
dat nalezeno pro velmi malou hodnotu drsnosti a menší hodnotu ε_∞ , než tomu bylo u ostatních vzorků, je možné, že při měření došlo k odrazu na nereprezentativní části vzorku, nebo došlo k systematické chybě v průběhu přípravy vzorku. V literatuře obvykle bývá pozorován opačný trend – pokles indexu lomu s rostoucí tloušťkou vrstvy [84] – který bývá přisuzován nárůstu koncentrace nosičů náboje. Přestože nárůst koncentrace nosičů náboje byl u měřených vzorků pozorován (viz odstavec 4.2), index lomu s rostoucí tloušťkou roste. Velikost indexu lomu je tedy ovlivněna ještě jinými vlastnostmi vrstvy. V literatuře byla pozorována silná závislost indexu lomu na krystalografické orientaci filmu. Vrstvy s větším podílem zrn orientovaných ve směru (222)¹ se vyznačují větším indexem lomu [85]. Rovněž byly pozorovány změny krystalografické orientace při změně podmínek při nichž byly vrstvy naprašovány [86–89]. Dalším parametrem, který může ovlivnit velikost indexu lomu je hustota deponované vrstvy – vrstvy s větší hustotou se vyznačují větším indexem lomu [90, 91]. Nárůst indexu lomu s rostoucí tloušťkou by tedy mohl být způsoben nějakou strukturní změnou, k níž dochází v průběhu depozice. Pro objasnění těchto změn by bylo třeba provést detailnější strukturní analýzu.

Hodnoty indexu lomu a absorpce pro ITO uvedené v literatuře se poměrně liší v závislosti na metodě depozice a dalších parametrech (např. parciální tlak kyslíku, teplota substrátu při depozici nebo koncentrace příměsi) a nelze je tedy dobře porovnat s naměřenými hodnotami. Index lomu i absorpce však obvykle mají strmější průběh – index lomu v rozsahu vlnových délek (310 – 620) nm obvykle klesá o 0,4 – 0,6, index absorpce klesá pod hodnotu 0,1 pro vlnové délky větší než 320 nm [84, 85, 92, 93]. Naproti tomu u vrstev deponovaných metodou IBS je pozorován pokles indexu lomu v uvedeném rozsahu o 0,05 – 0,1 a index absorpce klesá pod hodnotu 0,1 pro vlnové délky větší než 550 nm (viz obrázek 4.3).

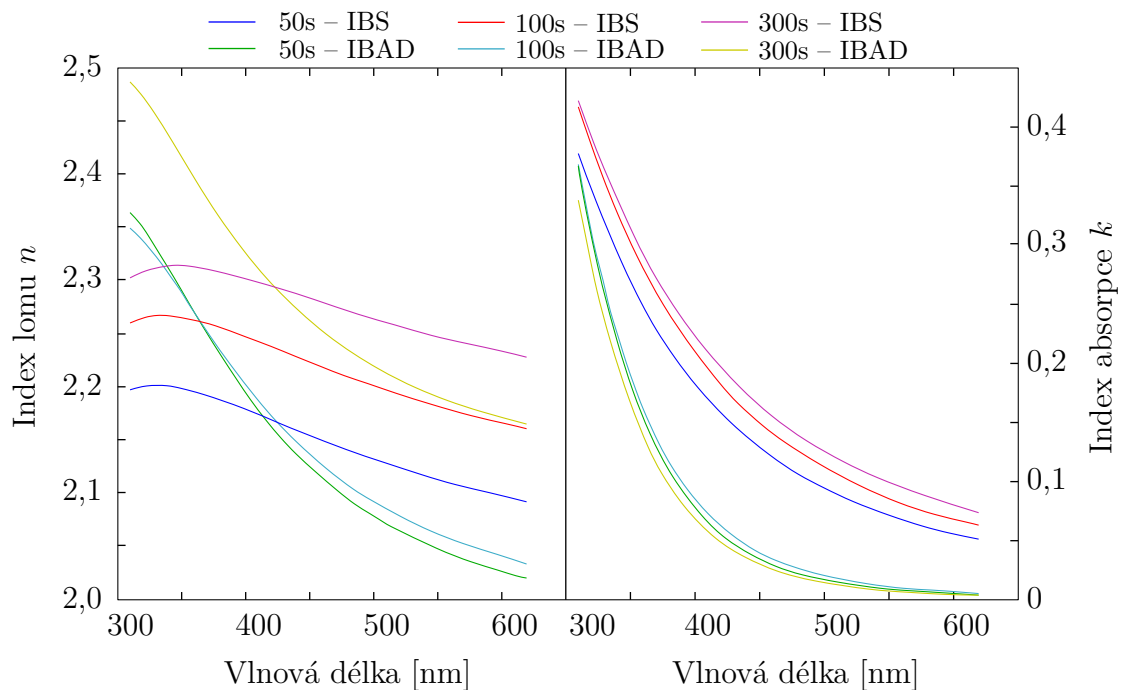
Dále byly měřeny indexy lomu a absorpce pro vzorky připravené metodou IBAD. Srovnání indexů lomu a absorpce vzorků deponovaných po stejný čas metodou IBAD a IBS je vyobrazeno v grafech na obrázku 4.4. Je zřejmé, že index lomu i absorpce pro vrstvy deponované metodou IBAD má vždy strmější průběh a s rostoucí vlnovou délkou klesá k nižším hodnotám než je tomu u odpovídající vrstvy připravené metodou IBS. Pro vlnové délky větší než 420 nm je index lomu vrstev připravených metodou IBAD menší a index absorpce těchto vrstev je menší v celém viditelném spektru, což svědčí o nárůstu optické propustnosti vrstev při depozici metodou IBAD. Na základě těchto výsledků lze říci, že metoda IBAD je vhodnou cestou k úpravě optických vlastností.

K modifikaci optických vlastností byla dále použita plazmová úprava vzorků po depozici metodou IBS. Porovnání indexu lomu a indexu absorpce vzorků před a po

¹(222) značí Millerův index [78]

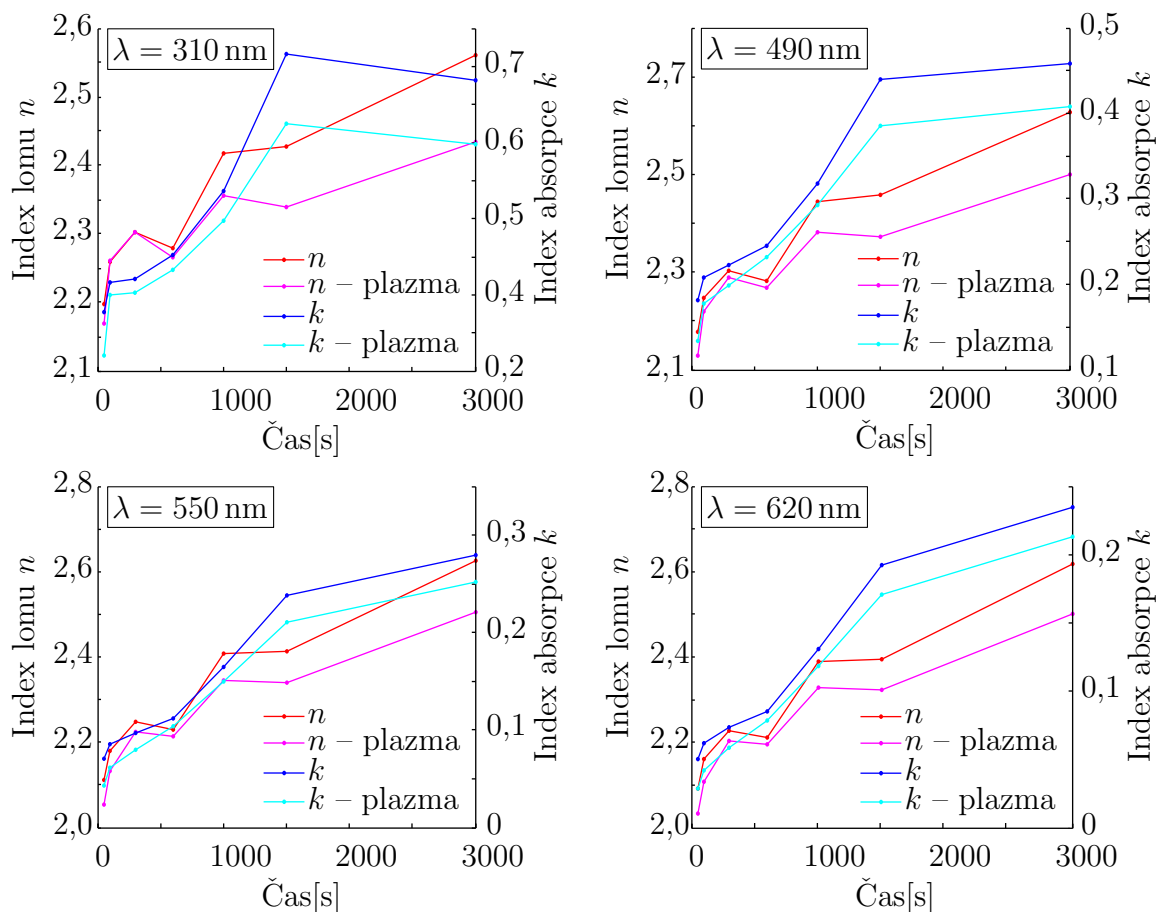


Obrázek 4.3: Spektrální závislost indexu lomu n a absorpce k vrstev deponovaných metodou IBS pro různé časy depozice.



Obrázek 4.4: Porovnání spektrální závislosti indexu lomu n a absorpce k pro vrstvy deponované metodou IBS a metodou IBAD.

vystavení účinkům plazmatu po dobu 10 minut pro vlnové délky 310 nm, 490 nm, 550 nm a 620 nm je vidět na obrázku 4.5. Z grafů je zřejmé, že ve všech zobrazených vlnových délkách mají vzorky po plazmové úpravě menší index lomu i absorpce. Posun v měřených veličinách Ψ a Δ byl však velmi malý – přibližně $(0 - 3)^\circ$ v Ψ , $(0 - 1)^\circ$ v Δ . Je tedy pravděpodobné, že je tato změna způsobena pouze ne zcela shodným nastavením přístroje.



Obrázek 4.5: Závislosti indexu lomu n a absorpce k na čase depozice. Porovnání vzorků před a po plazmové úpravě pro vybrané vlnové délky.

Měřením spektroskopické elipsometrie bylo zjištěno, že index lomu i index absorpce deponovaných vrstev roste s tloušťkou vrstvy, tento nárůst je nejspíše způsoben strukturními změnami v průběhu depozice. Při depozici s asistujícím svazkem kyslíkových iontů o energii 80 eV dochází k modifikaci optických vlastností. Vzniklé vrstvy vykazují nižší index absorpce než vrstvy deponované bez asistujícího iontového svazku, což svědčí o větší optické propustnosti. Spektrální závislost indexu lomu i absorpce má u vrstev deponovaných s asistujícím svazkem strmější průběh, takové optické vlastnosti jsou podobné výsledkům publikovaným v [84,85,92,93]. Dále byl zkoumán

vliv úpravy kyslíkovým plazmatem po dobu 10 minut na index lomu a absorpce deponovaných vrstev. U všech vrstev byl pozorován pokles indexu lomu i absorpce. Vzhledem k velmi malým změnám v měřených elipsometrických veličinách není prokazatelné, že je tento pokles opravdu způsoben plasmovou úpravou.

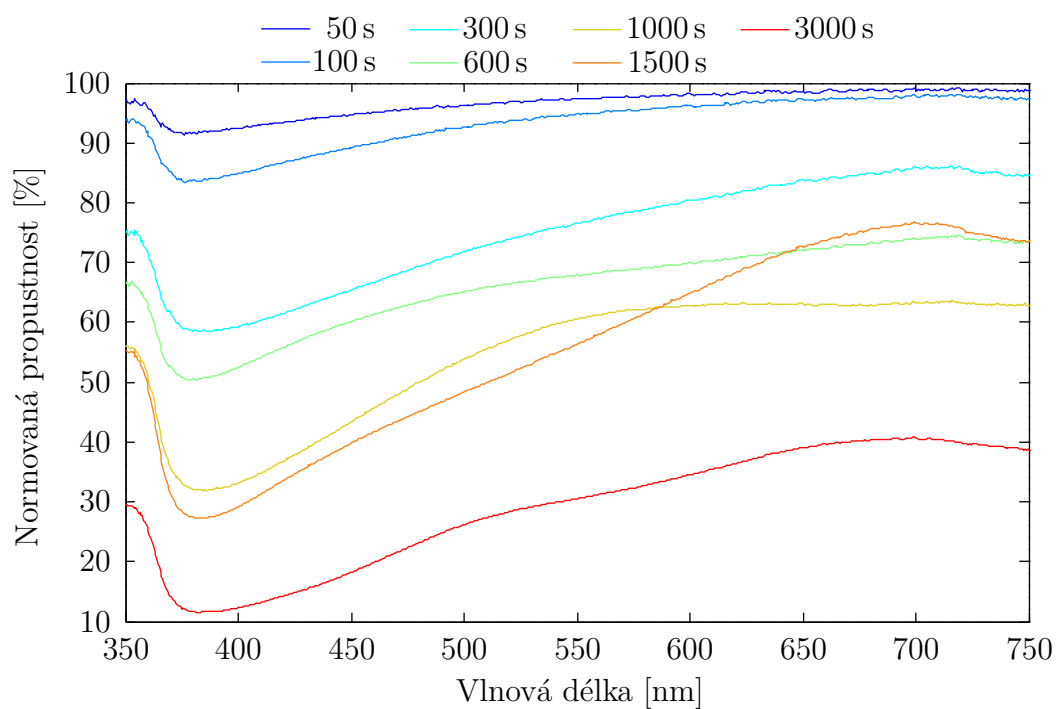
4.3.2 Propustnost a odrazivost

Normovaná propustnost a odrazivost byly měřeny pro vzorky deponované metodou IBS. Naměřené závislosti normované propustnosti těchto vrstev na vlnové délce dopadajícího záření jsou vyobrazeny v grafu 4.6. Ze závislostí je patrné, že s rostoucí tloušťkou klesá propustnost, což lze předpokládat z exponenciální závislosti absorpce na tloušťce vrstvy. Dále lze na spektrální závislosti propustnosti pozorovat, že materiál nejvíce absorbuje světlo o vlnové délce ~ 375 nm, což přibližně odpovídá šířce zakázaného pásu ITO. Vzorek s časem depozice 1500 s má poněkud odlišný průběh propustnosti – pro vlnové délky větší než ~ 575 nm má větší propustnost než vrstva, která je přibližně o 40 nm tenčí, pro vlnové délky větší než ~ 650 nm má dokonce větší propustnost než o 110 nm tenčí vzorek. Tuto odchylku považuji za systematickou chybu, která vznikla v průběhu přípravy vzorku. Propustnost je závislá na tloušťce vrstvy, proto je možné ji srovnávat pouze u vzorků s podobnou tloušťkou. Vrstva ITO deponovaná 600 s má tloušťku 71 nm a propustnost 68 % pro vlnovou délku 550 nm. V [94] byla publikována propustnost 80 nm vrstvy připravené rovněž metodou IBS. Pro vlnovou délku 550 nm byla propustnost této vrstvy 80 %, což je o 12 % více. Dále můžeme porovnat propustnost vrstvy deponované 1000 s (tloušťka 140 nm) s výsledky publikovanými v [95] pro 150 nm vrstvu ITO připravenou stejnou metodou. Pro vlnovou délku 550 nm má vrstva deponovaná 1000 s propustnost 61 %, což je o 17 % méně než bylo pozorováno u 150 nm vrstvy ITO v [95].

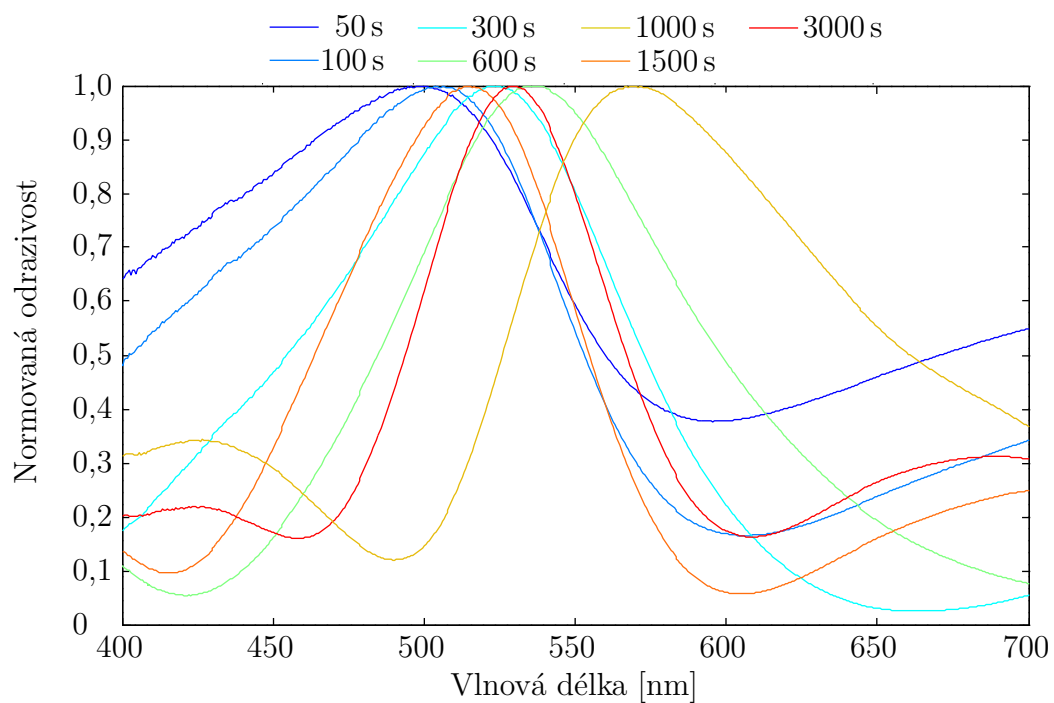
Naměřené spektrální závislosti normované odrazivosti pro vzorky deponované metodou IBS jsou vyobrazeny v grafu 4.7. Z grafu je zřejmé, že pro každou tloušťku nastává maximum odrazivosti pro jinou vlnovou délku. Při odrazu totiž dochází k interferenci vlny odražené od povrchu vzorku a vlny odražené od rozhraní mezi substrátem a deponovanou vrstvou, pozorovaná maxima v odrazivosti jsou interferenční maxima.

Dále byla měřena propustnost vzorků deponovaných metodou IBAD. Porovnání propustnosti vzorků deponovaných metodou IBS a metodou IBAD je ukázáno v grafu 4.8. Z grafu je vidět, že vzorky deponované metodou IBAD mají větší propustnost. Zároveň jsou tyto vzorky tenčí (vzorky byly deponovány stejný čas a depoziční rychlost je při asistované depozici menší). Ze samotného měření propustnosti tedy nelze s jistotou říct, že jsou vrstvy opticky propustnější.

Z měření propustnosti vrstev deponovaných 600 s a 1000 s metodou IBS bylo

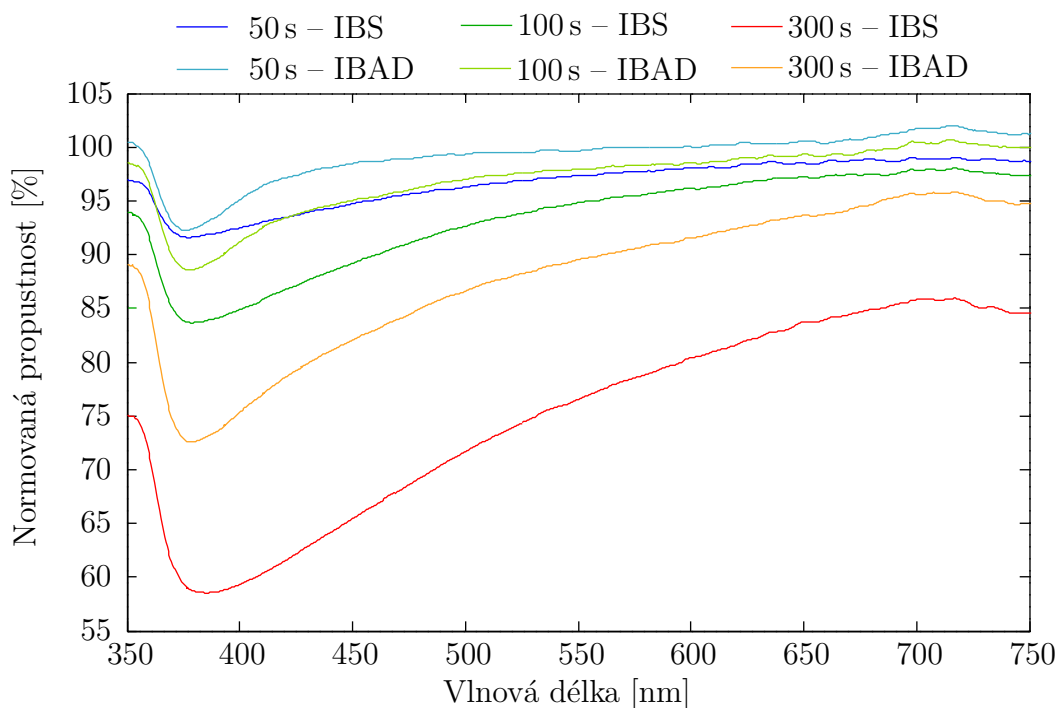


Obrázek 4.6: Spektrální závislost normované propustnosti vrstev deponovaných metodou IBS pro různé časy depozice.



Obrázek 4.7: Spektrální závislost normované odrazivosti vrstev deponovaných metodou IBS pro různé časy depozice.

zjištěno, že vrstvy vykazují o (12 – 17) % menší propustnost než vzorky se srovnatelnou tloušťkou, jejichž propustnost byla zkoumána v [94, 95]. Vrstvy deponované metodou IBAD mají v porovnání s vrstvami deponovanými metodou IBS větší propustnost. Vzhledem k tomu, že vrstvy IBAD měli rovněž menší tloušťku, nelze z provedených měření propustnosti s jistotou říci, že je tato změna způsobena modifikací optických vlastností.



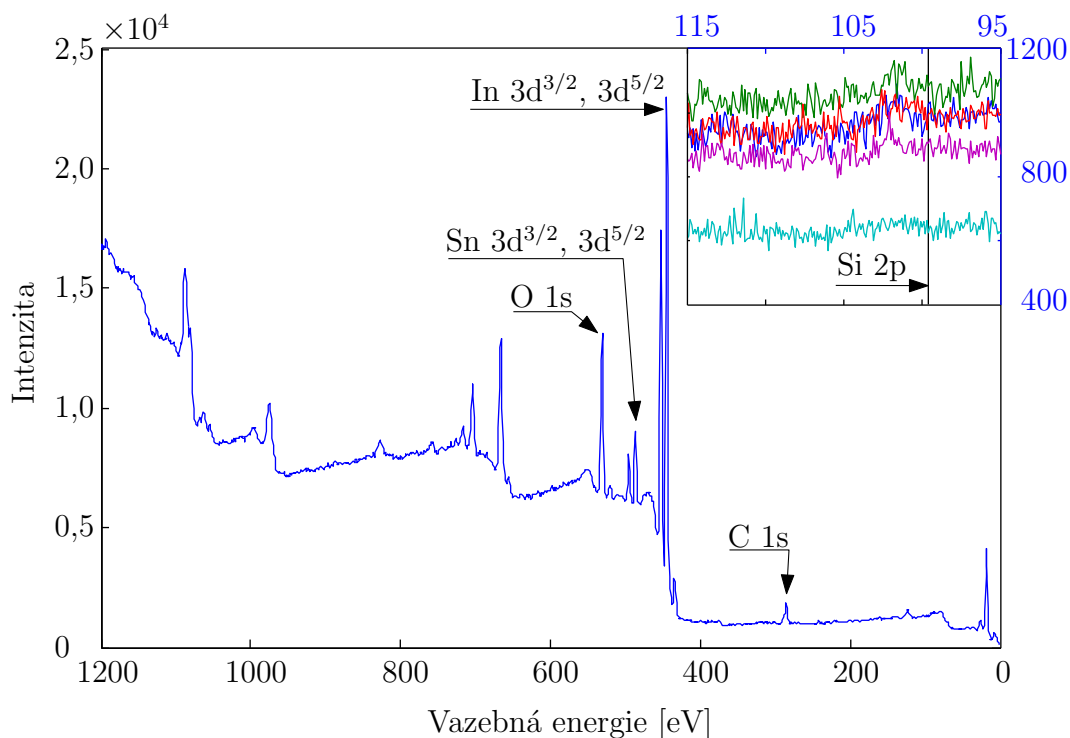
Obrázek 4.8: Porovnání spektrální závislosti normované propustnosti pro vrstvy deponované metodou IBS a metodou IBAD.

4.4 Chemické a mechanické vlastnosti

4.4.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Vzorky deponované 50 s, 100 s, 300 s, 600 s a 1000 s metodou IBS byly měřeny metodou XPS. Vrstva deponovaná 50 s byla měřena v širokém spektru energií pro ověření složení vzorku. Ve spektru (viz graf 4.9) byly pozorovány píky odpovídající vazebné energii india, cínu a kyslíku, což jsou prvky tvořící ITO. Kromě kyslíku tvořícího oxid cínu a india je kyslík rovněž adsorbován na povrchu vzorku stejně jako uhlík, který byl ve spektru také pozorován. XPS bylo měřeno s primárním cílem zjistit, zda je vrstva ovlivněna křemíkovým substrátem. Vzhledem k tomu, že vazebná energie elektronu v 2p hladině křemíku je 99,6 eV, byly všechny vzorky měřeny v oblasti

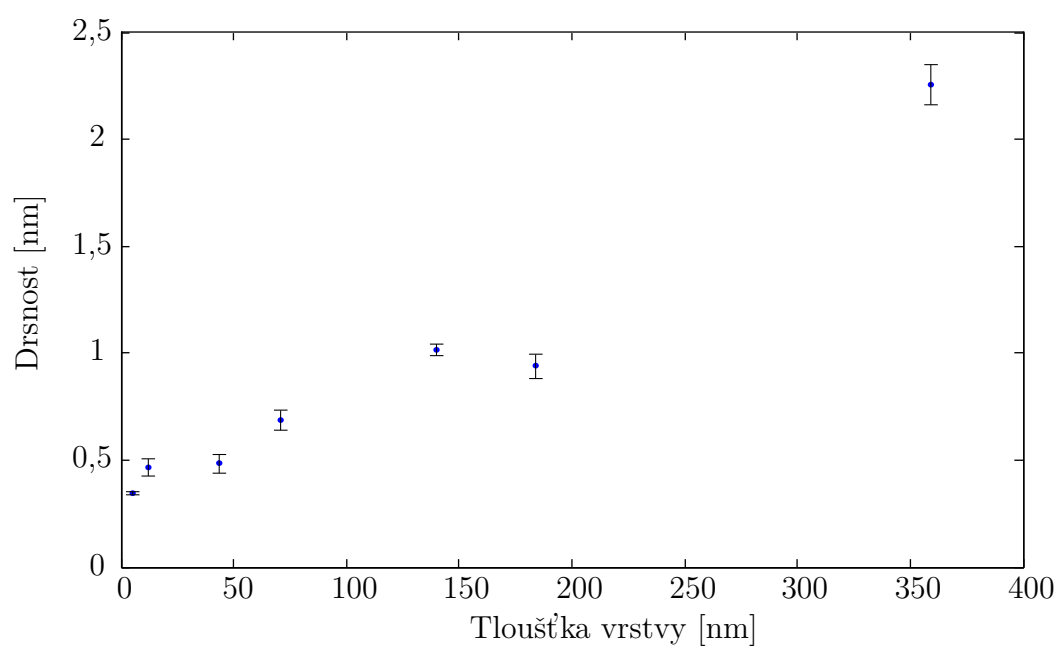
(95 – 115) eV. Naměřená data s vyznačenou vazebnou energií křemíku jsou uvedena v grafu 4.9. Je patrné, že křemík je přítomen pouze v minimální míře. Vzhledem k tomu, že nejtenčí vrstva má tloušťku 5,4 nm, můžeme z tohoto měření vyvodit, že přechodová vrstva, v níž se mísí materiál substrátu s materiálem deponované vrstvy, má tloušťku menší než 5 nm.



Obrázek 4.9: XPS spektrum měřené pro vzorek deponovaný 50 s metodou IBS. Měření XPS v oblasti vazebné energie křemíku pro vzorky deponované 50 s, 100 s, 300 s, 600 s a 1000 s rovněž metodou IBS

4.4.2 Drsnost povrchu

Drsnost povrchu může ovlivňovat optické vlastnosti ITO a navíc může být omezujícím parametrem pro některé aplikace ITO. Z toho důvodu byla měřena drsnost povrchu vrstev deponovaných metodou IBS pomocí AFM. Závislost drsnosti povrchu na tloušťce deponované vrstvy je ukázána v grafu 4.10. Drsnost povrchu deponovaných vrstev byla do 1 nm s výjimkou vrstvy o tloušťce 359 nm, tato vrstva je podstatně tlustší než ostatní vzorky, proto lze předpokládat i větší hodnotu drsnosti povrchu. Požadavky na drsnost se odvíjí od konkrétní aplikace, například pro výrobu OLED je požadována drsnost povrchu pod 1 nm [65], což většina deponovaných vrstev splňuje.



Obrázek 4.10: Závislost drsnosti povrchu na tloušťce deponované vrstvy.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala depozicí ITO a výzkumem jeho optických vlastností s cílem optimalizovat parametry depozice pro zvýšení optické propustnosti. V teoretické části byla provedena rešerše zaměřená na popis elektrických a optických vlastností ITO a možností pro jejich modifikaci. Dále se rešeršní studie věnuje metodám přípravy a aplikacím ITO.

Hlavní experimentální část popisuje charakterizaci vrstev ITO, které byly připraveny metodou iontového naprašování. Experimentálně byla stanovena depoziční rychlost metody IBS ze závislosti tloušťky deponované vrstvy na čase depozice. Dále byla stanovena rezistivita vrstev ITO a pohyblivost a koncentrace nosičů náboje v materiálu. Vrstvy vykazovaly v porovnání s výsledky uváděnými v literatuře pro vrstvy připravené stejnou metodou o jeden řád větší rezistivitu. Pomocí spektroskopické elipsometrie a optické spektroskopie byly určeny optické vlastnosti tenkých vrstev ITO (komplexní index lomu, propustnost a odrazivost). Charakterizovány byly také chemické a mechanické vlastnosti vrstev. Bylo ukázáno, že mezi substrátem a deponovanou vrstvou vzniká pouze tenká přechodová vrstva, v níž se mísí materiál substrátu a ITO, a že většina vrstev ITO má drsnost do 1 nm.

Následně bylo přistoupeno k optimalizaci optických vlastností deponovaných vrstev ITO. Byly zkoumány vlivy použití asistujícího svazku kyslíkových iontů o energii 80 eV a modifikace povrchu kyslíkovou plazmou. Vrstvy připravované asistovanou depozicí vykazovaly výrazně větší optickou propustnost. U vrstev upravených po depozici plazmatem byl naměřen nižší index lomu i absorpce. Vzhledem k velmi malým změnám v měřených veličinách ale není experimentálně prokazatelné, že je tato změna přímo způsobena plazmovou úpravou.

V práci je tedy ukázáno, že metoda IBAD je vhodnou metodou pro modifikaci optických vlastností tenkých vrstev cínem dopovaného oxidu inditého. Pro další aplikace tenkých vrstev ITO v nanotechnologiích by bylo vhodné vyřešit problém s kontaktováním tenkých vrstev ITO, aby bylo možné provést rovněž optimalizaci elektrických vlastností. Následně by bylo vhodné na základě této práce provést optimalizaci pro konkrétní aplikaci.

LITERATURA

- [1] Granqvist, C. G.; Hultåker, A.: Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin Solid Films*, ročník 411, 2002: s. 1–5.
- [2] Tahar, R. B. H.; Ban, T.; Ohya, Y.; aj.: Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics*, ročník 83, 1998: s. 2631–2645.
- [3] Minami, T.: Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, ročník 20, 2005: str. S35.
- [4] Chan, S.-H.; Li, M.-C.; Wei, H.-S.; aj.: The Effect of Annealing on Nanothick Indium Tin Oxide Transparent Conductive Films for Touch Sensors. *Journal of Nanomaterials*, ročník 501, 2015: str. 179804.
- [5] Kim, H.; Gilmore, C. M.; Pique, A.; aj.: Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, ročník 86, 1999: s. 6451–6461.
- [6] Wong, W. S.; Salleo, A.: *Flexible Electronics: Materials and Applications*. Springer US, 2009.
- [7] Löbl, H.; Huppertz, M.; Mergel, D.: ITO films for antireflective and antistatic tube coatings prepared by d.c. magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, ročník 82, 1996: s. 90 – 98.
- [8] Arfsten, N. J.: Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, ročník 63, 1984: s. 243 – 249.
- [9] Dawar, A. L.; Joshi, J. C.: Review semiconducting transparent tin films: their properties and applications. *Journal of Material Science*, ročník 19, 1984: s. 1–23.
- [10] Maruyama, T.; Tago, T.: Germanium-and silicon-doped indium-oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, ročník 64, 1994: s. 1395–1397.
- [11] Wen, S. J.; Couturier, G.; Campet, G.; aj.: Transport properties of copper-doped indium oxide and indium tin oxide ceramics. *Physica Status Solidi A*, ročník 130, 1992: s. 407–414.
- [12] Ratcheva, T.; Nanova, M.; Kinova, L.; aj.: A study of the composition of In_2O_3 (Te) films prepared by the spraying method. *Thin Solid Films*, ročník 202, 1991: s. 243–247.

- [13] Nomura, R.; Konishi, K.; Matsuda, H.: Sulfur-doped indium oxide thin films as a new transparent and conductive layer prepared by OMCVD process using butylindium thiolate. *Journal of the Electrochemical Society*, ročník 138, 1991: s. 631–632.
- [14] Minami, T.; Kakumu, T.; Takeda, Y.; aj.: Preparation of transparent conducting $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$: films by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, ročník 317, 1998: s. 326–329.
- [15] Avaritsiotis, J. N.; Howson, R. P.: Composition and conductivity of fluorine-doped conducting indium oxide films prepared by reactive ion plating. *Thin Solid Films*, ročník 77, 1981: s. 351–357.
- [16] Meng, Y.; Yang, X.-l.; Chen, H.-x.; aj.: A new transparent conductive thin film In_2O_3 :Mo. *Thin Solid Films*, ročník 394, 2001: s. 218–222.
- [17] Odaka, H.; Shigesato, Y.; Murakami, T.; aj.: Electronic Structure Analyses of Sn-doped In_2O_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*, ročník 40, 2001: str. 3231.
- [18] Dekkers, J. M.: *Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition*. PhD Thesis, University of Twente, 2007.
- [19] Fistul, V. V. M., V. I.: Mechanism of Electron Scattering in In_2O_3 Films. *Soviet Physics, Solid State*, ročník 8, 1967: str. 2769, převzato z [2].
- [20] Tahar, R. B. H.; Ban, T.; Ohya, Y.; aj.: Optical, structural, and electrical properties of indium oxide thin films prepared by the sol-gel method. *Journal of Applied Physics*, ročník 82, 1997: s. 865–870.
- [21] Orton, J. W.; Powell, M. J.: The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Reports on Progress in Physics*, ročník 43, 1980: str. 1263.
- [22] Chen, M.; Pei, Z. L.; Wang, X.; aj.: Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, ročník 33, 2000: str. 2538.
- [23] Fujiwara, H.: *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Wiley, 2007.
- [24] Mizuhashi, M.: Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films. *Thin Solid Films*, ročník 70, 1980: s. 91–100.

- [25] Thilakan, P.; Kumar, J.: Reactive thermal deposition of indium oxide and tin-doped indium oxide thin films on InP substrates. *Thin Solid Films*, ročník 292, 1997: s. 50–54.
- [26] Ovadyahu, Z.; Ovryn, B.; Kraner, H. W.: Microstructure and Electro-Optical Properties of Evaporated Indium-Oxide Films. *Journal of The Electrochemical Society*, ročník 130, 1983: s. 917–921.
- [27] Fan, J. C. C.: Sputtered films for wavelength-selective applications. *Thin Solid Films*, ročník 80, 1981: s. 125–136.
- [28] Bosnell, J. R.; Waghorne, R.: On the structure of indium oxide-tin oxide transparent conducting films by electron diffraction and electron spectroscopy. *Thin Solid Films*, ročník 15, 1973: s. 141–148.
- [29] Fan, J. C. C.; Goodenough, J. B.: X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films. *Journal of Applied Physics*, ročník 48, 1977: s. 3524–3531.
- [30] Pommier, R.; Gril, C.; Marucchi, J.: Sprayed films of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide of large surface area. *Thin Solid Films*, ročník 77, 1981: s. 91–98.
- [31] Jarzebski, Z. M.: Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films. *Physica Status Solidi A*, ročník 71, 1982: s. 13–41.
- [32] Thornton, J.: Recent Developments in Sputtering–Magnetron Sputtering. *Metal Finishing*, ročník 77, 1979: s. 83–87.
- [33] Gautherin, G.; Weissmantel, C.: Some trends in preparing film structures by ion beam methods. *Thin Solid Films*, ročník 50, 1978: s. 135–144.
- [34] Gehman, B. L.; Jonsson, S.; Rudolph, T.; aj.: Influence of manufacturing process of indium tin oxide sputtering targets on sputtering behavior. *Thin Solid Films*, ročník 220, 1992: s. 333 – 336.
- [35] Fraser, D. B.; Cook, H. D.: Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$. *Journal of the Electrochemical Society*, ročník 119, č. 10, 1972: s. 1368–1374.
- [36] Bomchil, G.; Buiguez, F.; Monfret, A.; aj.: Reactive sputtering of indium targets in a DC triode configuration. *Thin Solid Films*, ročník 47, 1977: s. 235–240.
- [37] Vossen, J.; Kern, W.: *Thin film processes*. Academic Press, 1978, převzato z [31].

- [38] Vossen, J.; Kern, W.: *Thin film processes II*. Academic Press, 1991, převzato z [31].
- [39] Howson, R. P.; Safi, I.; Hall, G. W.; aj.: Sputtering of indium-tin oxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, ročník 121, 1997: s. 96–101.
- [40] Karasawa, T.; Miyata, Y.: Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by dc reactive sputtering. *Thin Solid Films*, ročník 223, 1993: s. 135–139.
- [41] Shigesato, Y.; Paine, D. C.: A microstructural study of low resistivity tin-doped indium oxide prepared by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, ročník 238, 1994: s. 44–50.
- [42] Wu, W.-F.; Chiou, B.-S.: Properties of radio-frequency magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing. *Thin Solid Films*, ročník 247, 1994: s. 201–207.
- [43] Kaganovich, E. B.; Ovsjannikov, V. D.; Svechnikov, S. V.: Determination of optimal reactive sputtering conditions for the preparation of conductive transparent indium oxide films. *Thin Solid Films*, ročník 60, 1979: s. 335–340.
- [44] Alterkop, B.; Parkansky, N.; Boxman, R.; aj.: Influence of a parallel electric field on the conductivity of a growing indium oxide film. *Thin Solid Films*, ročník 290, 1996: s. 10–12.
- [45] Sun, X. W.; Huang, H.; Kwok, H. S.: On the initial growth of indium tin oxide on glass. *Applied Physics Letters*, ročník 68, 1996: s. 2663–2665.
- [46] Hamberg, I.; Hjortsberg, A.; Granqvist, C. G.: High quality transparent heat reflectors of reactively evaporated indium tin oxide. *Applied Physics Letters*, ročník 40, 1982: s. 362–364.
- [47] Yi, C. H.; Shigesato, Y.; Yasui, I.; aj.: Microstructure of Low-Resistivity Tin-Doped Indium Oxide Films Deposited at (150 – 200) °C. *Japanese Journal of Applied Physics*, ročník 34, 1995: str. L244.
- [48] Lee, Y. J.; Bae, J. W.; Han, H. R.; aj.: Dry etching characteristics of ITO thin films deposited on plastic substrates. *Thin Solid Films*, ročník 383, 2001: s. 281–283.
- [49] Farhan, M. S.; Zalnezhad, E.; Bushroa, A. R.; aj.: Electrical and optical properties of indium-tin oxide (ITO) films by ion-assisted deposition (IAD) at room

- temperature. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, ročník 14, 2013: s. 1465–1469.
- [50] Meng, L.; Teixeira, V.; dos Santos, M. P.: Effect of the deposition rate on ITO thin film properties prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) technique. *Physica Status Solidi A*, ročník 207, 2010: s. 1538–1542.
 - [51] Liu, C.; Mihara, T.; Matsutani, T.; aj.: Preparation and characterization of indium tin oxide films formed by oxygen ion beam assisted deposition. *Solid State Communications*, ročník 126, 2003: s. 509–513.
 - [52] Kim, H.; Bae, J.; Kim, J.; aj.: Properties of amorphous tin-doped indium oxide thin films deposited by O₂/Ar mixture ion beam-assisted system at room temperature. *Surface and Coatings Technology*, ročník 131, 2000: s. 201–205.
 - [53] Kim, D.; Kim, S.: Effect of secondary ion beam energy and oxygen partial pressure on the structural, morphological and optical properties of ITO films prepared by DMIBD technique. *Surface and Coatings Technology*, ročník 154, 2002: s. 204–208.
 - [54] Meng, L.-J.; Gao, J.; dos Santos, M. P.; aj.: The effect of the ion beam energy on the properties of indium tin oxide thin films prepared by ion beam assisted deposition. *Thin Solid Films*, ročník 516, 2008: s. 1365–1369.
 - [55] Meng, L.; Gao, J.; Silva, R. A.; aj.: Effect of the oxygen flow on the properties of ITO thin films deposited by ion beam assisted deposition (IBAD). *Thin Solid Films*, ročník 516, 2008: s. 5454–5459.
 - [56] Kim, H.; Horwitz, J. S.; Piqué, A.; aj.: Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, ročník 69, 1999: s. S447–S450.
 - [57] 2015-04-30.
URL <http://www.kodak.com>
 - [58] Patel, N. G.; Patel, P. D.; Vaishnav, V. S.: Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, ročník 96, 2003: s. 180 – 189.
 - [59] Vaishnav, V. S.; Patel, P. D.; Patel, N. G.: Indium Tin Oxide thin film gas sensors for detection of ethanol vapours. *Thin Solid Films*, ročník 490, 2005: s. 94 – 100.

- [60] Sberveglieri, G.; Benussi, P.; Coccoli, G.; aj.: Reactively sputtered indium tin oxide polycrystalline thin films as NO and NO₂ gas sensors. *Thin Solid Films*, ročník 186, 1990: s. 349 – 360.
- [61] Sberveglieri, G.; Groppelli, S.; Coccoli, G.: Radio frequency magnetron sputtering growth and characterization of indium-tin oxide (ITO) thin films for NO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators*, ročník 15, 1988: s. 235 – 242.
- [62] Yoo, K. S.; Park, S. H.; Kang, J. H.: Nano-grained thin-film indium tin oxide gas sensors for H₂ detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, ročník 108, 2005: s. 159 – 164.
- [63] Patel, N. G.; Makhija, K. K.; Panchal, C. J.; aj.: Fabrication of carbon tetrachloride gas sensors using indium tin oxide thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, ročník 23, 1995: s. 49 – 53.
- [64] Betz, U.; Olsson, M. K.; Marthy, J.; aj.: Thin films engineering of indium tin oxide: Large area flat panel displays application. *Surface and Coatings Technology*, ročník 200, 2006: s. 5751 – 5759.
- [65] Leterrier, Y.; Medico, L.; Demarco, F.; aj.: Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays. *Thin Solid Films*, ročník 460, 2004: s. 156–166.
- [66] Park, S. K.; Han, J. I.; Kim, W. K.; aj.: Deposition of indium–tin-oxide films on polymer substrates for application in plastic-based flat panel displays. *Thin Solid Films*, ročník 397, 2001: s. 49 – 55.
- [67] Tak, Y.-H.; Kim, K.-B.; Park, H.-G.; aj.: Criteria for ITO (indium–tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode. *Thin Solid Films*, ročník 411, 2002: s. 12 – 16.
- [68] Kim, H.; Piqué, A.; Horwitz, J. S.; aj.: Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, ročník 74, 1999: s. 3444–3446.
- [69] Chan, I.-M.; Cheng, W.-C.; Hong, F. C.: Enhanced performance of organic light-emitting devices by atmospheric plasma treatment of indium tin oxide surfaces. *Applied Physics Letters*, ročník 80, 2002: s. 13–15.
- [70] Kobayashi, H.; Ishida, T.; Nakato, Y.; aj.: Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium tin oxide/Si junctions. *Journal of Applied Physics*, ročník 69, 1991: s. 1736–1743.

- [71] Li, X.; Wanlass, M. W.; Gessert, T. A.; aj.: High-efficiency indium tin oxide/indium phosphide solar cells. *Applied Physics Letters*, ročník 54, 1989: s. 2674–2676.
- [72] Sree Harsha, K. S.; Bachmann, K. J.; Schmidt, P. H.; aj.: n-indium tin oxide/p-indium phosphide solar cells. *Applied Physics Letters*, ročník 30, 1977: s. 645–646.
- [73] Georgieva, V.; Ristov, M.: Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, ročník 73, 2002: s. 67 – 73.
- [74] Vaňatka, M.: *Magnetické multivrstvy pro aplikace ve spintronice*. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2013.
- [75] L. J., v. d. P.: A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, ročník 20, 1958/59: s. 220–224.
- [76] 2015-05-09.
URL <http://www.nist.gov/pml/div683/hall.cfm>
- [77] Ligmajer, F.: *Uspořádaná a neuspořádaná pole koloidních nanočástic a jejich využití pro detekci biomolekul*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2013.
- [78] Kittel, C.; McEuen, P.; McEuen, P.: *Introduction to Solid State Physics*, ročník 8. Wiley New York, 1976.
- [79] Tompkins, H. G.: *WVASE32[®] Software Training Manual*. J. A. Woollam Co., Inc., druhé vydání, 2008.
- [80] Briggs, D.: *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*. Cambridge University Press, 1998.
- [81] Kim, D.; Han, Y.; Cho, J.-S.; aj.: Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering. *Thin Solid Films*, ročník 377, 2000: s. 81–86.
- [82] Damková, J.: *Sekvenční růst GaN nanokrystalů na substrát SiO₂ modifikovanou metodou FIB*. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2013.
- [83] 2015-05-09.
URL <http://www.2spi.com/catalog>

- [84] Tseng, K.-S.; Lo, Y.-L.: Investigation into inhomogeneous electrical and optical properties of indium tin oxide film using spectroscopic ellipsometry with multi-layer optical models. *Optical Materials Express*, ročník 4, 2014: s. 43–56.
- [85] Jung, Y. S.: Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of indium tin oxide films deposited under various sputtering conditions. *Thin Solid Films*, ročník 467, 2004: s. 36–42.
- [86] Song, P. K.; Shigesato, Y.; Kamei, M.; aj.: Electrical and structural properties of tin-doped indium oxide films deposited by DC sputtering at room temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, ročník 38, 1999: str. 2921.
- [87] Izumi, H.; Adurodiya, F. O.; Kaneyoshi, T.; aj.: Electrical and structural properties of indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, ročník 91, 2002: s. 1213–1218.
- [88] El Akkad, F.; Marafi, M.; Punnoose, A.; aj.: Effect of substrate temperature on the structural, electrical and optical properties of ITO films prepared by RF magnetron sputtering. *Physica Status Solidi A*, ročník 177, 2000: s. 445–452.
- [89] Song, P. K.; Shigesato, Y.; Yasui, I.; aj.: Study on crystallinity of tin-doped indium oxide films deposited by dc magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, ročník 37, 1998: str. 1870.
- [90] Lee, C.-C.; Hsu, J.-C.; Wong, D.-H.: The characteristics of some metallic oxides prepared in high vacuum by ion beam sputtering. *Applied Surface Science*, ročník 171, 2001: s. 151–156.
- [91] Amor, S. B.; Baud, G.; Besse, J. P.; aj.: Structural and optical properties of sputtered Titania films. *Materials Science and Engineering: B*, ročník 47, 1997: s. 110–118.
- [92] Synowicki, R. A.: Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants. *Thin Solid Films*, ročník 313, 1998: s. 394–397.
- [93] Losurdo, M.; Giangregorio, M.; Capezzuto, P.; aj.: Parametrization of optical properties of indium–tin–oxide thin films by spectroscopic ellipsometry: Substrate interfacial reactivity. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, ročník 20, 2002: s. 37–42.
- [94] Kim, D.; Han, Y.; Cho, J.-S.; aj.: Low temperature deposition of {ITO} thin films by ion beam sputtering. *Thin Solid Films*, ročník 377–378, 2000: s. 81 – 86.

- [95] Lii, D.-F.; Huang, J.-L.; Jen, I.-J.; aj.: Effects of annealing on the properties of indium–tin oxide films prepared by ion beam sputtering. *Surface and Coatings Technology*, ročník 192, 2005: s. 106 – 111.

SEZNAM ZKRATEK

AFM	mikroskopie atomárních sil – <i>atomic force microscopy</i>
CVD	chemická depozice z plynné fáze – <i>chemical vapor deposition</i>
<i>dc</i>	stejnoseměrné – <i>direct current</i>
IBAD	ionty asistovaná depozice/ iontové naprašování s asistujícím iontovým svazkem – <i>ion beam assisted deposition</i>
IBS	iontové naprašování – <i>ion beam sputtering</i>
ITO	cínem dopovaný oxid inditý – <i>indium tin oxide</i>
LCD	displej z tekutých krystalů – <i>liquid crystal display</i>
MSE	střední kvadratická odchylka – <i>mean squared error</i>
OLED	organická elektroluminiscenční dioda – <i>organic light-emitting diode</i>
PLD	pulzní laserová depozice – <i>pulsed laser deposition</i>
<i>rf</i>	vysokofrekvenční – <i>radio frequency</i>
TCO	průhledný elektricky vodivý oxid – <i>transparent conducting oxide</i>
UHV	ultravysoké vakuum – <i>ultra-high vacuum</i>
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie – <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>